



**Universidade de Aveiro**  
**Ano 2016**

Departamento de Engenharia Mecânica  
Departamento de Química  
Departamento de Física  
Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Nuno André  
Fraga de Almeida**

**Nanofibras de dióxido de titânio/nanoestruturas de carbono/lantanídeos obtidas por eletrospiação para aplicações catalíticas**

**Titanium dioxide/Carbon nanostructures/Lanthanide nanofibers obtained by electrospinning for catalytic applications**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Nanociências e Nanotecnologia realizada sobre a orientação científica da Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques, equiparada a Investigadora Principal do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e co-orientação científica do Professor Doutor José António Teixeira Lopes da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio Financeiro da FCT (SFRH/BD/70300/2010)



Dedico este trabalho à extraordinária Carla, ao Lucas e aos meus pais.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro**  
Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Senentxu Lanceros-Méndez**  
Professor Associado da Universidade do Minho

**Doutor Geoffrey Robert Mitchell**  
Investigador convidado (Equiparado a Investigador Principal com Habilitação) do Instituto Politécnico de Leiria

**Doutor Adrián Manuel Tavares da Silva**  
Investigador Principal da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques**  
Investigadora Principal da Universidade de Aveiro

**Doutor José António Teixeira Lopes da Silva**  
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Carlos Miguel Cardeal Enes Granadeiro**  
Investigador de pós-doutoramento da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de expressar os meus sentidos agradecimentos aos meus orientadores, a Doutora Paula Marques e o Professor Doutor José António Lopes da Silva, pela orientação científica e pelo seu apoio durante todo o projeto. O meu especial obrigado à Doutora Paula Marques pela aposta que fez em mim e por toda a amizade e carinho que demonstrou ao longo destes anos.

À Professora Eduarda Santos e ao António Pinto gostaria de agradecer a disponibilização dos equipamentos para as análises fotocatalíticas. À Professora Teresa Monteiro, Professor Manuel Soares e à Joana Rodrigues a colaboração nos ensaios de luminescência. Ao Professor Senentxu e ao Pedro Martins a colaboração no desenvolvimento de fibras de P(VDF-TrFe) com dióxido de titânio e óxido de grafeno. Ao Professora Rui Silva e ao Miguel Ângelo a colaboração na deposição de dióxido de titânio pela técnica de deposição de camada atômica. À Professora Nazanin Emani pela realização dos testes de XPS.

À Professora Helena Fernandes e à Professora Margarida Almeida gostaria de agradecer todo o seu apoio, amizade e carinho.

À Mestre Celeste Azevedo gostaria de agradecer a enorme disponibilidade e ajuda na realização de diversos ensaios de caracterização.

Aos meus amigos e colegas de grupo Gil, Sandra, Susana, Patrícia, André, e amigos Cheo, Alexandre, Richard, Ricardo, Guilhermina, Beja, Festas, Cátia, João, Fred, Joana, Ana Luísa, Barbara e Erika agradeço a ajuda na realização de alguns ensaios laboratoriais, discussão de resultados e contínuo apoio anímico.

Gostaria de agradecer à Universidade de Aveiro, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Centro de Tecnologia Mecânica e Automação(TEMA). À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo suporte financeiro que me possibilitou o desenvolvimento deste doutoramento

Por fim agradeço a toda a minha família o apoio incondicional nestes anos que foram de muito trabalho. Em especial à Carla, quero agradecer todo o apoio, carinho e amor. Obrigado!



## palavras-chave

Eletrofiação, dióxido de titânio, fotocatalise, óxido de grafeno, grafeno 3D, nanotubos de carbono, terra raras, lantanídeos.

## resumo

O presente trabalho pretendeu explorar a capacidade fotocatalítica de materiais baseados em dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com o objetivo de a melhorar. Para tal, foram formulados compósitos de  $\text{TiO}_2$  com nanoestruturas de carbono (NC), nomeadamente óxido de grafeno e nanotubos de carbono, e tentada a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com lantanídeos (Ln). Com a introdução das NC pretendeu-se evitar a recombinação dos pares elétron/lacuna gerados após irradiação do  $\text{TiO}_2$ . Com a presença de Ln pretendeu-se que a absorção da radiação fosse deslocada para a região do visível.

Foi dada especial ênfase à técnica de eletrofiação para a produção dos compósitos, uma vez que esta técnica permite produzir mantas de fibras compósitas com uma elevada área superficial.

Em primeiro lugar discute-se a preparação e a caracterização de partículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas e não dopadas com Ln e os respetivos compósitos com NC. Estas partículas compósitas apresentaram aumento da capacidade fotocatalítica e uma característica adicional interessante que se traduziu na alteração da luminescência consoante a atmosfera.

De seguida, descreve-se a preparação das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas pela técnica de eletrofiação que se revelou de particular dificuldade devido à necessidade de otimização dos parâmetros conducentes à obtenção de mantas fibrosas constituídas por fibras com tamanho e morfologias similares. Para que a eletrofiação fosse possível foi preparada uma solução polimérica para transporte do precursor do  $\text{TiO}_2$  formando-se uma rede polimérica compósita. No final deste processo, o polímero foi removido por calcinação produzindo-se a fase cristalina do  $\text{TiO}_2$ . As mantas de  $\text{TiO}_2$  apresentaram atividade fotocatalítica que aumentou com o aumento da quantidade de óxido de grafeno presente nas fibras. No entanto, verificou-se que as fibras assim produzidas apresentaram fragilidade mecânica. Foram realizadas várias abordagens no sentido de otimizar este processo promovendo a resistência mecânica dos materiais finais.

Numa dessas abordagens, imobilizou-se  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com óxido de grafeno em fibras de poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) e verificou-se que a atividade fotocatalítica é diretamente dependente da quantidade de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com óxido de grafeno presente nas fibras, melhorando na presença de óxido de grafeno. Embora não se tenham estudado as propriedades mecânicas destas fibras, estas são passíveis de ser manipuladas sem quebrarem como acontecia com as fibras de  $\text{TiO}_2$  preparadas anteriormente, após o tratamento térmico aplicado para promover a cristalização do  $\text{TiO}_2$ .

## Resumo (cont)

Outra abordagem seguida foi o revestimento de vários materiais com  $\text{TiO}_2$  através da técnica de deposição de camada atômica (ALD). Os materiais testados foram fibras obtidas por eletrofiliação de poliacrilonitrilo (PAN) e de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e estruturas tridimensionais de grafeno (GO3D) obtidas através de *self-assembly* durante o tratamento hidrotermal. No estudo da atividade fotocatalítica de todos estes materiais observou-se que as estruturas tridimensionais de grafeno cobertas com  $\text{TiO}_2$  apresentaram a maior atividade fotocatalítica devido em parte à capacidade de adsorção do corante pelas estruturas tridimensionais de óxido de grafeno.

**keywords**

Electrospinning, titanium dioxide, photocatalysis, graphene oxide, 3D graphene, carbon nanotubes, rare earth, lanthanide.

**abstract**

This study aims to explore and improve the photocatalytic ability of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) based materials.  $\text{TiO}_2$  composites were formulated with carbon nanostructures (CN), namely graphene oxide and carbon nanotubes, and the doping with lanthanide (Ln) was tried. The introduction of NC intends to prevent the recombination of the electron/hole pair generated after  $\text{TiO}_2$  irradiation. The Ln doping targets to shift the absorption spectrum to the visible region of the solar spectrum.

To produce these composites, special emphasis was given to the electrospinning technique, since this technique allows the production of composite fibrous mats with a high surface area.

First, we discuss the preparation and characterization of doped and bare  $\text{TiO}_2$  particles with Ln and the respective composites with CN. These composite particles (zero dimensional) showed increased photocatalytic capacity and presented an interesting feature which results in luminescence variations depending on the atmosphere.

The preparation of electrospun fibres (two-dimensional) has proved to be particularly demanding due to the need for the experimental parameters optimization to obtain fibrous mats composed of fibres with similar size and morphology. To electrospin the  $\text{TiO}_2$  fibres, a polymer solution carried the  $\text{TiO}_2$  precursor forming a composite polymeric network. At the end of this process, the polymer was removed by calcination producing a pure crystalline  $\text{TiO}_2$  fibre. The  $\text{TiO}_2$  fibrous mats showed photocatalytic activity that increased with graphene oxide loading. However the fibres thus produced were mechanically fragile. Several approaches have been investigated to increase the mechanical strength of the final materials.

First,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  with graphene oxide was immobilized in poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) and it was observed that the photocatalytic activity increased directly with  $\text{TiO}_2$  or  $\text{TiO}_2$  with graphene oxide loading. Although, the mechanical properties of these fibres were not determined, these fibres were easily manipulated without breaking, unlike what happened with the previously prepared fibres.

**Abstract (cont.)**

Other approach undertaken was the coating of different materials with  $\text{TiO}_2$  using atomic layer deposition (ALD). The tested materials were polyacrylonitrile (PAN) or silica ( $\text{SiO}_2$ ) electrospun fibres and three dimensional structures of graphene oxide prepared by self-assembly during hydrothermal treatment.

The photocatalytic activity of all these materials was studied and the graphene oxide three dimensional structures with  $\text{TiO}_2$  showed the highest photocatalytic activity probably due the absorption ability of the graphene oxide three dimensional structures.

# Índice geral

Índice de Abreviaturas .....	XIII
Índice de Figuras.....	XV
Índice de Tabelas .....	XXI
Prefácio.....	XXIII
<b>I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>1</b>
I.1 PROPRIEDADES E ESTRUTURA DO $\text{TiO}_2$ .....	3
I.1.1 <i>Descoberta do <math>\text{TiO}_2</math> como agente fotocatalítico</i> .....	3
I.1.2 <i>Estrutura cristalina do <math>\text{TiO}_2</math></i> .....	6
I.1.3 <i>Mecanismo da fotocatalise</i> .....	8
I.2 DOPAGEM DO $\text{TiO}_2$ .....	10
I.3 ELETROFIAÇÃO .....	12
I.3.1 <i>Introdução à eletrofiação</i> .....	12
I.3.2 <i>Fundamentos da eletrofiação</i> .....	14
I.3.2.1 <i>Whipping region</i> .....	15
I.3.2.2 <i>Sistemas dispensadores da solução</i> .....	17
I.3.2.3 <i>Coletores</i> .....	20
I.3.2.4 <i>Parâmetros mais importantes</i> .....	22
I.3.2.4.1 <i>Concentração</i> .....	23
I.3.2.4.2 <i>Massa molecular do polímero</i> .....	24
I.3.2.4.3 <i>Viscosidade</i> .....	24
I.3.2.4.4 <i>Tensão superficial</i> .....	25
I.3.2.4.5 <i>Condutividade</i> .....	25
I.3.2.4.6 <i>Tensão</i> .....	26
I.3.2.4.7 <i>Fluxo</i> .....	27
I.3.2.4.8 <i>Distância coletor-fieira</i> .....	27
I.4 REFERÊNCIAS .....	29
<b>II SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE <math>\text{TiO}_2</math> SIMPLES E COMPÓSITAS.....</b>	<b>37</b>
II.1 BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ PELO MÉTODO DE SOL-GEL.....	39

II.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
II.2.1	<i>Materiais</i> .....	41
II.2.2	<i>Funcionalização dos CNTs</i> .....	42
II.2.3	<i>Obtenção do GO</i> .....	42
II.2.4	<i>Preparação de partículas de TiO<sub>2</sub></i> .....	43
II.2.4.1	Síntese de TiO <sub>2</sub> com e sem NCs pelo método sol-gel .....	43
II.2.4.2	Síntese de TiO <sub>2</sub> na presença de európio e de óxido de grafeno por via hidrotermal .....	46
II.2.5	<i>Caracterização das partículas</i> .....	47
II.2.5.1	Morfologia e tamanho .....	47
II.2.5.2	Análise térmica.....	47
II.2.5.3	Difração de raios X (DRX) .....	48
II.2.5.4	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	48
II.2.5.5	Espectroscopia de infravermelho .....	48
II.2.5.6	Espectroscopia de Raman .....	49
II.2.5.7	Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X (XPS) .....	49
II.2.5.8	Ensaio fotocatalítico .....	49
II.3	RESULTADOS.....	50
II.3.1	<i>Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas com e sem NCs pelo método sol-gel.</i> ..50	
II.3.2	<i>Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas na presença de európio e de GO por via hidrotermal</i> .....	55
II.3.3	<i>Fotocatálise</i> .....	70
II.4	CONCLUSÕES .....	73
II.5	REFERÊNCIAS .....	75
III	<b>FIBRAS DE TiO<sub>2</sub> SIMPLES E COMPÓSITAS PREPARADAS POR ELETROFIAÇÃO</b> .....	<b>83</b>
III.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A PRODUÇÃO DE FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> SIMPLES E COMPÓSITAS POR ELETROFIAÇÃO .....	86
III.1.1	<i>Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples</i> .....	86
III.1.2	<i>Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> estruturadas</i> .....	89
III.1.3	<i>Fibras de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono</i> .....	92
III.1.3.1	Fibras de TiO <sub>2</sub> /CNTs.....	92
III.1.3.2	Fibras de TiO <sub>2</sub> /Grafeno .....	94
III.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	96
III.2.1	<i>Materiais</i> .....	96
III.2.2	<i>Preparação de fibras simples e compósitas por eletrofiação</i> .....	97
III.2.2.1	Preparação de fibras no equipamento de eletrofiação laboratorial .....	99
III.2.2.2	Preparação de fibras no equipamento de eletrofiação comercial .....	100
III.2.3	<i>Caracterização das mantas</i> .....	103

III.2.3.1	Morfologia e tamanho .....	103
III.2.3.2	Análise térmica.....	103
III.2.3.3	Difração de raios X (DRX) .....	103
III.2.3.4	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	103
III.2.3.5	Espectroscopia de Raman .....	104
III.2.3.6	Ensaio fotocatalítico .....	104
III.2.3.7	Espectroscopia de fotoluminescência.....	104
III.3	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS .....	104
III.3.1	<i>Testes preliminares e comparação dos métodos utilizados para produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas.....</i>	104
III.3.2	<i>Obtenção e caracterização de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas utilizando o equipamento de eletrofiação comercial e condições otimizadas .....</i>	118
III.3.3	<i>Obtenção e caracterização de fibras compósitas de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono.....</i>	126
III.3.3.1	Análise Morfológica das Fibras TiO <sub>2</sub> -CNT .....	126
III.3.3.2	Análise Morfológica das Fibras TiO <sub>2</sub> -GO.....	130
III.3.3.3	Análise do comportamento térmico das fibras compósitas .....	135
III.3.3.4	Análise por Difração de raios X.....	137
III.3.3.5	Análise por radiação Ultravioleta-Visível .....	138
III.3.3.6	Análise por espectroscopia de Raman .....	141
III.3.3.7	Ensaio fotocatalítico .....	142
III.3.4	<i>Obtenção e caracterização das fibras de TiO<sub>2</sub> preparadas na presença de lantanídeos..</i>	145
III.3.4.1	Análise morfológica das Fibras com lantanídeos.....	145
III.3.4.2	Análise da Fotoluminescência das mantas dopadas com Európio .....	149
III.3.4.3	Ensaio fotocatalítico .....	151
III.4	CONCLUSÕES .....	152
III.5	REFERÊNCIAS .....	154
IV	<b>SÍNTESE DE FIBRAS P(VDF-TRFE) COM TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>163</b>
IV.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE FIBRAS POLIMÉRICAS COMO SUPORTE PARA TiO <sub>2</sub> .....	165
IV.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	168
IV.2.1	<i>Materiais.....</i>	168
IV.2.2	<i>Métodos.....</i>	169
IV.2.2.1	Preparação das nanopartículas compósitas .....	169
IV.2.2.2	Preparação das mantas de P(VDF-TrFE).....	169
IV.2.3	<i>Caracterização dos materiais .....</i>	170
IV.2.3.1	Morfologia e tamanho .....	170
IV.2.3.2	Difração de raios X (DRX) .....	170
IV.2.3.3	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	171
IV.2.3.4	Espectroscopia de infravermelho.....	171

# Índice geral

---

IV.2.3.5	Ensaios fotocatalíticos .....	171
IV.3	RESULTADOS.....	172
IV.3.1	<i>Nanocompósitos TiO<sub>2</sub>-GO.....</i>	<i>172</i>
IV.3.2	<i>Mantas P(VDF-TrFE) com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-GO.....</i>	<i>177</i>
IV.3.3	<i>Estudos de Fotocatálise.....</i>	<i>182</i>
IV.4	CONCLUSÃO .....	188
IV.5	REFERÊNCIAS .....	190
<b>V</b>	<b>REVESTIMENTOS DE TiO<sub>2</sub> EM DIVERSOS SUBSTRATOS POR DEPOSIÇÃO ATÔMICA POR CAMADA</b>	<b>195</b>
V.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ALD PARA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE TiO <sub>2</sub> .....	197
V.1.1	<i>A técnica de ALD.....</i>	<i>197</i>
V.1.2	<i>Deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD em vários substratos .....</i>	<i>200</i>
V.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	203
V.2.1	<i>Materiais.....</i>	<i>203</i>
V.2.2	<i>Métodos.....</i>	<i>203</i>
V.2.2.1	Preparação de mantas de PAN .....	203
V.2.2.2	Preparação de Fibras de SiO <sub>2</sub> .....	204
V.2.2.3	Preparação de Espumas de GO .....	204
V.2.2.4	Deposição de TiO <sub>2</sub> por ALD .....	205
V.2.3	<i>Caracterização dos materiais .....</i>	<i>206</i>
V.2.3.1	Morfologia e tamanho .....	206
V.2.3.2	Análise térmica.....	206
V.2.3.3	Difração de raios X (DRX) .....	206
V.2.3.4	Espectroscopia de Raman .....	206
V.2.3.5	Ensaios fotocatalíticos .....	206
V.3	RESULTADOS.....	207
V.3.1	<i>Caracterização das mantas de PAN e PAN-TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>207</i>
V.3.2	<i>Caracterização das mantas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>213</i>
V.3.3	<i>Caracterização das Espumas de GO e GO-TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>219</i>
V.3.4	<i>Fotocatálise das amostras revestidas por ALD.....</i>	<i>224</i>
V.4	CONCLUSÕES .....	227
V.5	REFERÊNCIAS .....	229
<b>VI</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>235</b>
	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	237
<b>A.</b>	<b>CÉLULA DE DEGRADAÇÃO DE GASES.....</b>	<b>241</b>
A.1	CONCEÇÃO DA CÉLULA .....	243
A.2	CÉLULA DA AMOSTRA .....	243



A.3	SUPORTE .....	246
A.4	Montagem final.....	247



# Lista de Abreviaturas

**AC** – Corrente alternada (sigla do inglês alternate current)

**CNT** – Nanotubos de Carbono (sigla do inglês carbon nanotubes)

**DC** – Corrente continua (sigla do inglês direct current)

**DLS** – Difusão dinâmica da luz (também conhecida como Espectroscopia de Correlação de Fótons ou Difusão Quase Elástica de Luz) (sigla do inglês Dynamic Light Scattering)

**DRX** – Difração de Raios X

**DSSC** – Células solares sensibilizadas por corante (sigla do inglês dye sensitized solar cell)

**EDS** - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

**Eu** – Európio

**Gd** – Gadolínio

**GO** – Óxido de Grafeno (sigla do inglês Graphene Oxide)

**LED** – Diodo emissor de luz (sigla do inglês Light emitting diode)

**Ln** – Lantanídeos

**MB** – Azul de Metileno (sigla do inglês Methylene blue)

**MO** – Alaranjado de Metilo (sigla do inglês Methyl Orange)

**NaCl** – Cloreto de Sódio

**PEO** – Óxido de Polietileno

**PL** – Fotoluminescência

**PVA** – Álcool polivinílico

**PVP** – Polivinilpirrolidona

## **Lista de Abreviaturas**

---

**RPM** – Rotações por minuto

**SEM** – Microscopia Eletrônica de Varrimento (sigla do Inglês Scanning electron microscopy)

**TGA** – Análise termogravimétrica

**ATD** – Análise térmica Diferencial

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de Titânio ou Titânia

**TNB** – Butóxido de Titânio (sigla do inglês Titanium(IV) n-butoxide)

**UV** – Ultravioleta

**UV-A** – Ultravioleta 400 –320 nm

**XPS** - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla do inglês X-ray photoelectron spectroscopy)

**Yb** – Itérbio

# Índice de Figuras

FIGURA I-1: DECOMPOSIÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM CORANTE ADSORVIDO EM $\text{TiO}_2$ . <sup>2</sup>	4
FIGURA I-2: MODELO MECANICISTA DO FENÓMENO DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA FOTOSSENSIBILIZADA. <sup>5</sup>	5
FIGURA I-3: ESTRUTURAS CRISTALINAS DO $\text{TiO}_2$ : A) RUTILO; B) ANÁTASE; C) BROOKITE. <sup>16</sup>	7
FIGURA I-4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE FOTO-EXCITAÇÃO DO $\text{TiO}_2$ .	9
FIGURA I-5: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FOTOCATÁLISE POR $\text{TiO}_2$ . <sup>22</sup>	9
FIGURA I-6: MECANISMO DE FOTOCATÁLISE DO $\text{TiO}_2$ : $\text{HN}_1 - \text{TiO}_2$ NÃO DOPADO; $\text{HN}_2 - \text{TiO}_2$ DOPADO COM METAIS; E $\text{HN}_3 - \text{TiO}_2$ DOPADO COM ELEMENTOS NÃO METÁLICOS. <sup>38</sup>	10
FIGURA I-7: FIGURA ELABORADA POR MORTON PARA ILUSTRAR O MÉTODO DE PRODUÇÃO DE FIBRAS. <sup>46</sup>	12
FIGURA I-8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO A) FONTE DE ALTA TENSÃO; B) ZONA DE CARGA; C) ELÉTRODO; D) ELÉTRODO COLETOR; E) DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DE CORRENTE; F) RESERVATÓRIO DO FLUIDO; G) SISTEMA DE CONTROLO DO FLUXO; H) CONE DE TAYLOR; I) ESTREITAMENTO DO JATO; J) REGIÃO DE INSTABILIDADE. <sup>59</sup>	14
FIGURA I-9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO FEITO POR RENEKER. <sup>62</sup>	16
FIGURA I-10: IMAGENS DO JATO DE ÓXIDO DE POLIETILENO (PEO) DURANTE O ELETROFIAÇÃO. A) JATO ESTÁVEL; B) JATO INSTÁVEL; C) AMPLIAÇÃO NO LIMAR DA INSTABILIDADE (18 NS EXPOSIÇÃO). <sup>63</sup>	16
FIGURA I-11: ESQUEMA E IMAGEM REAL DE UMA FONTE DISPENSADORA POROSA. <sup>70</sup>	18
FIGURA I-12: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA: A) COAXIAL E B) CAPILAR DUPLO.	19
FIGURA I-13: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE POLÍMERO NO DIÂMETRO DE FIBRAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLLA). <sup>84</sup>	23
FIGURA I-14: VARIAÇÃO DO TAMANHO DE FIBRAS DE PVA COM ADIÇÃO DE NaCl: A) 0,05% B) 0,15%. ADAPTADA DA REFERÊNCIA <sup>88</sup> .	26
FIGURA II-1: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELO MÉTODO 1. EM A) APRESENTA-SE UMA VISÃO MAIS PORMENORIZADA DO DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA 6 QUE É REPRESENTATIVA DOS RESTANTES APRESENTADOS EM B).	51
FIGURA II-2: AMOSTRAS 10, 11 E 12: A) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA; B) ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD).	53
FIGURA II-3: IMAGENS DE SEM DAS AMOSTRAS A) 10 – $\text{TiO}_2$ , B) 11 – $\text{TiO}_2$ - CNT E C) 12 – $\text{TiO}_2$ - GO.	54
FIGURA II-4: IMAGENS DE SEM DAS PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ A DIFERENTES AMPLIAÇÕES A) E B). EDS INSERIDO NA B).	56
FIGURA II-5: IMAGENS DE SEM DAS PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ :EU A DIFERENTES AMPLIAÇÕES A) E B). EDS INSERIDO NA B).	56
FIGURA II-6: IMAGENS DE SEM DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2$ COM GO A DIFERENTES AMPLIAÇÕES A) E B).	57
FIGURA II-7: IMAGENS DE SEM DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2$ :EU COM GO A DIFERENTES AMPLIAÇÕES A) E B).	57
FIGURA II-8: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELO MÉTODO 2.	58
FIGURA II-9: ESPECTROS DE RAMAN DE (A) $\text{TiO}_2$ E $\text{TiO}_2$ -EU; (B) COMPÓSITO $\text{TiO}_2$ -EU-GO.	59
FIGURA II-10: ESPECTRO DE FTIR DE $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ :EU E $\text{TiO}_2$ :EU-GO.	60
FIGURA II-11: ESPECTRO COMPLETO DE XPS DA AMOSTRA $\text{TiO}_2$ :EU CALCINADA A 500°C.	61
FIGURA II-12: ESPECTRO DE XPS PARA Ti 2p 1/2 E 3/2.	62

# Índice de Figuras

---

FIGURA II-13: ESPECTROS DE XPS DE A) O1s E B) C1s, AS LINHAS COLORIDAS REPRESENTAM O AJUSTE DOS PICOS INDIVIDUAIS.	63
FIGURA II-14: ESPECTRO DE XPS DE A) EU3D E B) EU4D, AS LINHAS COLORIDAS REPRESENTAM O AJUSTE DOS PICOS INDIVIDUAIS.	64
FIGURA II-15: ESPECTROS DE PLE E PL DO TiO <sub>2</sub> :EU COM O ESPECTRO DE UV-VIS EM REFLECTÂNCIA DIFUSA.	65
FIGURA II-16: ESPECTRO DE PL DAS AMOSTRAS TiO <sub>2</sub> :EU E TiO <sub>2</sub> :EU-GO.	66
FIGURA II-17: ESPECTRO DE PL DAS AMOSTRAS TiO <sub>2</sub> :EU EM FUNÇÃO DA DURAÇÃO DA EXCITAÇÃO.	67
FIGURA II-18: ESPECTRO DE PL DAS AMOSTRAS TiO <sub>2</sub> :EU-GO EM FUNÇÃO DA DURAÇÃO DA EXCITAÇÃO.	68
FIGURA II-19: ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA DE TiO <sub>2</sub> :EU <sup>3+</sup> AO LONGO DA FAIXA DE PRESSÃO DE 100 MBAR A 1000 MBAR. O COMPRIMENTO DE ONDA DA EXCITAÇÃO FOI DE 325 NM USANDO UM LASER DE HeCd.	69
FIGURA II-20: EVOLUÇÃO DA LUMINESCÊNCIA COM A APLICAÇÃO DE VÁCUO.	69
FIGURA II-21: VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.	70
FIGURA II-22: FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILO PELAS AMOSTRAS PREPARADAS PELO MÉTODO HIDROTHERMAL.	71
FIGURA III-1: INFLUÊNCIA DOS VÁRIOS PARÂMETROS DO PROCESSO EXPERIMENTAL NO DIÂMETRO DAS FIBRAS: A) CONCENTRAÇÃO DE PVP; B) FORÇA DO CAMPO ELÉTRICO; C) FLUXO DA SOLUÇÃO ETANÓLICA E D) CONCENTRAÇÃO DO ALCÓXIDO DE TITÂNIO (Ti(O/Pr) <sub>4</sub> ). <sup>3</sup>	87
FIGURA III-2: IMAGENS DE SEM DE NANOFIBRAS DE TiO <sub>2</sub> CALCINADAS A: A) 400, B) 600, E C) 800 °C. <sup>2</sup>	88
FIGURA III-3: 1) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE NANOFIBRAS DE TiO <sub>2</sub> CALCINADAS A A) 400, B) 600, E C) 800 °C DURANTE 3H AO AR (A: ANÁTASE; R: RUTILO); 2) ESPECTRO DE RAMAN DE NANOFIBRAS DE TiO <sub>2</sub> CALCINADAS A A) 400, B) 600, E C) 800 °C. <sup>2</sup>	89
FIGURA III-4: A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MONTAGEM PARA ELETROFIAÇÃO COAXIAL; B) E C) IMAGENS DE SEM DOS TUBOS OCOS DE TiO <sub>2</sub> . <sup>12</sup>	90
FIGURA III-5: A) ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE TRÊS CANAIS; B) VISTA LATERAL DOS TUBOS APÓS REMOÇÃO DA PARTE ORGÂNICA; C) AMPLIAÇÃO. <sup>14</sup>	91
FIGURA III-6: A) ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A FABRICAÇÃO DAS NANOFIBRAS POROSAS PELO MÉTODO “MICROEMULSION ELECTROSPINNING”; B) IMAGEM DE SEM DAS FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> POROSAS. <sup>18</sup>	92
FIGURA III-7: IMAGEM DE TEM DE UMA FIBRA COMPÓSITA DE TiO <sub>2</sub> /MWCNTs CALCINADA A 400 °C. <sup>9</sup>	93
FIGURA III-8: A) SEM; B) E C) TEM DO COMPÓSITO TiO <sub>2</sub> /GRAFENO E D) TEM COM PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAED). <sup>44</sup>	95
FIGURA III-9: EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO LABORATORIAL.	97
FIGURA III-10: ELETROFIAÇÃO NANON-01A DA MECC CO., LTD.	98
FIGURA III-11: DIFERENTES COLETORES UTILIZADOS: A) COLETOR TAMBOR, B) PLACA E C) DISCO.	101
FIGURA III-12: IMAGENS DE SEM DE FIBRAS DE PVP OBTIDAS PELO EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO LABORATORIAL (VÁRIAS AMPLIAÇÕES).	105
FIGURA III-13: HISTOGRAMA DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DE PVP.	106

FIGURA III-14: IMAGENS DE SEM DE FIBRAS DE PVP-TNB OBTIDAS PELO MÉTODO COM O EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO LABORATORIAL (VÁRIAS AMPLIAÇÕES). .....	106
FIGURA III-15: HISTOGRAMA DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DE PVP-TNB.....	107
FIGURA III-16: IMAGENS DE SEM DE FIBRAS DE PVP-TNB-GO 0,5 %, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C. ....	108
FIGURA III-17: HISTOGRAMA DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DE PVP-TNB-GO-0,5% APÓS CALCINAÇÃO A 500°C.....	108
FIGURA III-18: IMAGENS DE SEM DE FIBRAS DE PVP-TNB-CNT 0,5 %, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C. ....	109
FIGURA III-19: HISTOGRAMA DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DE PVP-TNB-GO-0,5% APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C. ....	109
FIGURA III-20: ANÁLISE TÉRMICA DAS FIBRAS DE PVP-TNB SIMPLES E COM ADIÇÃO DE 0,5 % DE GO E CNTs.....	110
FIGURA III-21: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR DE PLACA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 500°C.....	111
FIGURA III-22: HISTOGRAMA DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR DE PLACA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 500°C.....	112
FIGURA III-23: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR DE DISCO A 1000 RPM, APÓS CALCINAÇÃO A 500°C.....	113
FIGURA III-24: HISTOGRAMA DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR DE DISCO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 500°C.....	113
FIGURA III-25: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR PLACA A 300 RPM, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C.....	115
FIGURA III-26: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR PLACA A 1000 RPM, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C.....	115
FIGURA III-27: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR PLACA A 2000 RPM, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C.....	115
FIGURA III-28: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> DEPOSITADAS NO COLETOR PLACA A 3000 RPM, APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C. ....	116
FIGURA III-29: HISTOGRAMAS DO DIÂMETRO DAS FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> NO COLETOR TAMBOR COM VELOCIDADE A) 300 RPM, B) 1000 RPM, C) 2000 RPM E D) 3000 RPM.....	117
FIGURA III-30: IMAGENS DE SEM (A,B E C) PARA FIBRAS DE PVP COM PRECURSOR DO TiO <sub>2</sub> (PVP-TNB) A DIFERENTES AMPLIAÇÕES E (D) MAPA DE EDS DE FIBRAS DE PVP-TNB.....	119
FIGURA III-31: FIBRAS DE PVP-TNB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 300 °C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ....	120
FIGURA III-32: FIBRAS DE PVP-TNB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 400 °C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ....	120
FIGURA III-33: FIBRAS DE PVP-TNB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 500 °C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ....	121
FIGURA III-34. FIBRAS DE PVP-TNB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 700 °C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES.....	121
FIGURA III-35: FIBRAS DE PVP-TNB APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 800 °C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES (A-C) E RESPECTIVO MAPA DE EDS D).....	122
FIGURA III-36: HISTOGRAMAS DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVP-TNB EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO. COM A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E CALCINADA A B) 300 °C, C) 400 °C, D) 500 °C, E) 600 °C, F) 700 °C E G) 800 °C.124	124
FIGURA III-37: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS FIBRAS DE PVP-TNB SEM TRATAMENTO TÉRMICO, CALCINADAS A 400 °C E A 500 °C.....	125
FIGURA III-38: FIBRAS PVP-TNB-CNT COM 10% (M/M) DE CNTs, OBTIDAS A DIFERENTES AMPLIAÇÕES, ANTES DA CALCINAÇÃO. ....	127
FIGURA III-39 FIBRAS PVP-TNB-CNT APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 300°C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ....	128
FIGURA III-40: FIBRAS PVP-TNB-CNT APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 500°C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES.....	128
FIGURA III-41: FIBRAS PVP-TNB-CNT APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 800°C A DIFERENTES AMPLIAÇÕES.....	128

# Índice de Figuras

---

FIGURA III-42: HISTOGRAMAS DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVP-TNB-CNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO (A) E CALCINADAS A B) 300°C, C) 500°C E D) 800°C.....	130
FIGURA III-43: FIBRAS PVP-TNB-GO A AMPLIAÇÕES DIFERENTES. ....	131
FIGURA III-44: FIBRAS PVP-TNB-GO TRATADAS TERMICAMENTE A 300 °C A AMPLIAÇÕES DIFERENTES.....	132
FIGURA III-45: FIBRAS PVP-TNB-GO TRATADAS TERMICAMENTE A 400 °C A AMPLIAÇÕES DIFERENTES.....	132
FIGURA III-46: FIBRAS PVP-TNB-GO TRATADAS TERMICAMENTE A 500 °C A AMPLIAÇÕES DIFERENTES.....	132
FIGURA III-47: FIBRAS PVP-TNB-GO TRATADAS TERMICAMENTE A 800 °C A AMPLIAÇÕES DIFERENTES.....	133
FIGURA III-48: HISTOGRAMA DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> -GO PARA A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E CALCINADAS A B) 300 °C, C) 500°C E D) 800°C. ....	134
FIGURA III-49: IMAGENS DE STEM PVP-TNB-GO 10% CALCINADAS A 500 °C A AMPLIAÇÕES DIFERENTES. A) X 25 K E B) X 220 K.....	135
FIGURA III-50: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS FIBRAS COMPÓSITAS A) COM CNT E B) COM GO.....	136
FIGURA III-51: ESPECTRO DE DRX DAS MANTAS COMPÓSITAS TiO <sub>2</sub> -GO CALCINADAS A 500 °C E DA MANTA DE TiO <sub>2</sub> SEM GO. ....	138
FIGURA III-52: ESPECTRO UV-VIS DE MANTAS DE TiO <sub>2</sub> - GOX E DE TiO <sub>2</sub> CALCINADAS A 500 °C. ....	139
FIGURA III-53: KUBELKA-MUNK VS ENERGIA (eV). TiO <sub>2</sub> GO E DE TiO <sub>2</sub> CALCINADAS A 500°C.....	140
FIGURA III-54: ESPETRO DE RAMAN DAS FIBRAS TiO <sub>2</sub> PREPARADAS COM GO,.....	142
FIGURA III-55: FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILO PELAS MANTAS DE TiO <sub>2</sub> -GO COM DIFERENTES PERCENTAGENS DE GO.....	143
FIGURA III-56: IMAGENS SEM OBTIDAS PARA FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> :Gd. ....	145
FIGURA III-57: IMAGENS SEM OBTIDAS PARA FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> :Yb. ....	146
FIGURA III-58: IMAGENS SEM OBTIDAS PARA FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> :Eu.....	146
FIGURA III-59: FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> :Eu-GO 10% CALCINADAS A 500 °C. ....	147
FIGURA III-60: HISTOGRAMAS DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS COM LANTANÍDEOS CALCINADAS A 500°C, A) TiO <sub>2</sub> :Gd, B) TiO <sub>2</sub> :Yb, C) TiO <sub>2</sub> :Eu E D) TiO <sub>2</sub> :Eu-GO 10%. ....	148
FIGURA III-61: ESPETRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> :Eu OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE COM UM FEIXE DE EXCITAÇÃO DE 464 NM.....	149
FIGURA III-62: ESPETRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE FIBRAS DE Eu:TiO <sub>2</sub> -GOX CALCINADAS A 500°C, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE COM UM FEIXE DE EXCITAÇÃO DE 464 NM. ....	150
FIGURA III-63: RESULTADOS DE FOTODEGRADAÇÃO DAS FIBRAS DOPADAS COM LANTANÍDEOS E CALCINADAS A 500°C.....	151
FIGURA IV-1: ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO TiO <sub>2</sub> -FIBRA DE CARBONO PARA A DEGRADAÇÃO DO MB DURANTE 5 CICLOS. <sup>1</sup> .....	165
FIGURA IV-2: FIBRA DE CELULOSE/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> . <sup>4</sup> .....	166
FIGURA IV-3: IMAGEM DE SEM DA A) SUPERFÍCIE E B) CORTE-TRANSVERSAL DE UMA MEMBRANA NANOCOMPOSITA DE 0,5% Er-TiO <sub>2</sub> /P(VDF-TrF). <sup>6</sup> .....	167
FIGURA IV-4: DRX DOS NANOCOMPÓSITOS TiO <sub>2</sub> -GO, ESTANDO REPRESENTADOS OS PRINCIPAIS MÁXIMOS DE DIFRAÇÃO PARA A ANATASE (●) E PARA O RUTÍLO (□). ....	173



FIGURA IV-5: IMAGENS DE SEM DE A) FOLHAS DE GO E B) NANOCOMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2$ -GO.....	174
FIGURA IV-6: ESPECTRO DE FTIR DE PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ , ÓXIDO DE GRAFENO E DO NANOCOMPÓSITO $\text{TiO}_2$ -GO. ....	175
FIGURA IV-7: A) ESPETRO DE REFLETÂNCIA DIFUSA (UV- Vis) DO $\text{TiO}_2$ E DO NANOCOMPÓSITO $\text{TiO}_2$ -GO, B) KUBELKA-MUNK VS ENERGIA (eV). ....	176
FIGURA IV-8: IMAGENS DE SEM DE MANTAS DE A) P(VDF-TrFE) E DE B) P(VDF-TrFE) COM 8% (M/M) DE $\text{TiO}_2$ .....	177
FIGURA IV-9: IMAGENS DE SEM DE MANTAS DE P(VDF-TrFE)- $\text{TiO}_2$ -GO COM: A) 3%, B) 5% C) 8% E D) 20% (M/M) DE $\text{TiO}_2$ -GO. GRÁFICO EDS ENCONTRA-SE INSERIDO EM C). EM D) ENCONTRA-SE INSERIDO DETALHE DA ESTRUTURA DA FIBRA.	179
FIGURA IV-10: HISTOGRAMAS DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVDF-TrFE. COM A) 3%, B) 5%, C) 8% E D) 20% (M/M) DE $\text{TiO}_2$ -GO. ....	181
FIGURA IV-11:ESPECTROS DE FTIR DAS MANTAS DE P(VDF-TrFE)- $\text{TiO}_2$ -GO.....	182
FIGURA IV-12: FOTODEGRADAÇÃO DE AZUL-DE-METILENO COM RADIAÇÃO UV PELAS MANTAS DE A) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ E B) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ -GO. ....	183
FIGURA IV-13: FOTODEGRADAÇÃO PELAS MANTAS DE A) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ B) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ -GO DE AZUL-DE-METILENO COM LUZ SOLAR SIMULADA. ....	186
FIGURA V-1: ESQUEMA GENÉRICO DO CICLO DE ALD. ....	198
FIGURA V-2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA JANELA DE ALD. <sup>5</sup> .....	199
FIGURA V-3: DEPOSIÇÃO CONFORMAL DE UM FILME $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ POR ALD. <sup>8</sup> .....	200
FIGURA V-4: A) SOLUÇÃO DE GO 4 MG/ML B) ESPUMA DE GO.....	205
FIGURA V-5:MANTAS FIBROSAS DE PAN PRODUZIDAS POR ELETROFIAÇÃO A) SEM TRATAMENTO E B) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 270 °C. ....	207
FIGURA V-6: IMAGENS DE SEM PARA MANTAS FIBROSAS DE PAN- $\text{TiO}_2$ , A DUAS AMPLIAÇÕES DIFERENTES. EM (B) MOSTRA-SE TAMBÉM A ANÁLISE POR EDS.....	208
FIGURA V-7: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS MANTAS DE PAN E PAN- $\text{TiO}_2$ .....	209
FIGURA V-8: FIBRAS DE PAN- $\text{TiO}_2$ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 350 °C DURANTE 12 H.....	209
FIGURA V-9: RESÍDUO DAS FIBRAS DE PAN- $\text{TiO}_2$ APÓS ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA, A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ....	210
FIGURA V-10: ESPECTRO DE FTIR DAS MANTAS DE PAN, PAN- $\text{TiO}_2$ E PAN- $\text{TiO}_2$ 350 °C. ....	211
FIGURA V-11: ESPECTRO DE RAMAN DO PAN- $\text{TiO}_2$ . ....	212
FIGURA V-12: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE PAN- $\text{TiO}_2$ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 350 °C DURANTE 12 H. ....	213
FIGURA V-13: IMAGENS DE SEM DA MANTA DE PVP-TEOS A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ESPETRO DE EDS INDICANDO A PRESENÇA DE SILÍCIO. ....	214
FIGURA V-14: IMAGENS DE SEM DA MANTA DE $\text{SiO}_2$ APÓS CALCINAÇÃO A 600 °C, A DIFERENTES AMPLIAÇÕES .....	214
FIGURA V-15: IMAGENS DE SEM DA MANTA DE $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 350 °C, A DIFERENTES AMPLIAÇÕES. ESPETRO DE EDS. ....	215
FIGURA V-16: ESPECTRO DE FTIR DA MANTA $\text{SiO}_2$ E $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ .....	216
FIGURA V-17: ESPECTRO DE RAMAN DAS FIBRAS $\text{SiO}_2$ E $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ .....	217
FIGURA V-18: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA MANTA $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 350 °C DURANTE 12 H.	218

## Índice de Figuras

---

FIGURA V-19: IMAGENS DE SEM DOS SUBSTRATOS GO3D SEM ADITIVOS. ....	219
FIGURA V-20: IMAGENS DE SEM DOS SUBSTRATOS GO3D COM ADIÇÃO DE GLUCOSE. ....	219
FIGURA V-21: IMAGENS DE SEM DOS SUBSTRATOS GO3D COM ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO. ....	220
FIGURA V-22. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS ESPUMAS DE GO3D SEM E COM ADITIVO. ....	220
FIGURA V-23: ESPUMAS DE GO3D-TiO <sub>2</sub> AINDA NO CADINHO DO ALD. ....	221
FIGURA V-24: IMAGENS DE SEM DE GO3D-TiO <sub>2</sub> . ....	222
FIGURA V-25: EDS DA ESPUMA DE GO3D-TiO <sub>2</sub> NA ZONA PRETA E AZUL. ....	222
FIGURA V-26: ESPECTRO DE RAMAN DA AMOSTRA GO3D-TiO <sub>2</sub> ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	223
FIGURA V-27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE GO3D-TiO <sub>2</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 350°C DURANTE 12 H. ....	224
FIGURA V-28: FOTOCATÁLISE DAS AMOSTRAS COBERTAS COM TiO <sub>2</sub> POR ALD.....	225

# Índice de Tabelas

TABELA I-1: DADOS DA ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{TiO}_2$ . <sup>16</sup> .....	8
TABELA I-2: COLETORES PARA ELETROFIAÇÃO: VANTAGENS E DESVANTAGENS. ADAPTADO DE TEO E RAMAKRISHNA. <sup>81</sup> .....	20
TABELA II-1: SÍNTESE DE $\text{TiO}_2$ COM E SEM NCS PELO MÉTODO SOL-GEL. ....	45
TABELA II-2: CONSTATANTE DE PRIMEIRA ORDEM ( $\kappa$ ) E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE (MO) PARA 210 MINUTOS. 72	
TABELA III-1: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DO TAMBOR. ....	116
TABELA III-2: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVP-TNB EM RELAÇÃO À TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO. ....	123
TABELA III-3: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVP-TNB-CNT EM RELAÇÃO À TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO. ....	129
TABELA III-4: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVP-TNB-GO EM RELAÇÃO À TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO. ....	133
TABELA III-5: CONSTATANTE DE PRIMEIRA ORDEM ( $\kappa$ ) E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE (MO).....	144
TABELA III-6: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS $\text{TiO}_2$ COM LN EM RELAÇÃO À TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO .....	147
TABELA IV-1: RESUMO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ -GO. ....	180
TABELA IV-2: CONSTATANTE DE PRIMEIRA ORDEM ( $\kappa$ ) E EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO MB SOB RADIAÇÃO UV. ....	185
TABELA IV-3: CONSTATANTE DE PRIMEIRA ORDEM ( $\kappa$ ) E EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO MB SOB RADIAÇÃO VISÍVEL. ....	187
TABELA V-1: CONSTATANTE DE PRIMEIRA ORDEM ( $\kappa$ ) E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE (MO). ....	226
TABELA VI-1: RESUMO DAS CONTANTES E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE DESENVOLVIDO DURANTE ESTE TRABALHO. .....	240



# Prefácio

O objetivo principal desta tese foi o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Para tal, definiram-se três vias diferentes para melhorar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio: dopagem com lantanídeos, associação a nanoestruturas de carbono e criação de fibras de dióxido de titânio com elevada área superficial, através da técnica de eletrofiação.

Primeiro, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica geral sobre dois dos temas fulcrais da tese, o dióxido de titânio e a técnica de eletrofiação. De seguida, em cada capítulo apresenta-se uma revisão sobre os assuntos específicos respeitantes ao mesmo.

O capítulo II intitulado “Síntese e caracterização de partículas de  $\text{TiO}_2$  simples e compósitas”, aborda a síntese de partículas de  $\text{TiO}_2$  por um método hidrotérmico, com e sem a adição de európio e de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  com nanoestruturas de carbono (NCs).

No capítulo III com o título “Fibras de  $\text{TiO}_2$  simples e compósitas preparadas por eletrofiação” é discutida a preparação de fibras de  $\text{TiO}_2$  por eletrofiação com e sem a adição de lantanídeos e de NCs.

Os capítulos IV e V intitulados respetivamente “Síntese de fibras de P(VDF-TrFe) com  $\text{TiO}_2$ ” e “Revestimentos de  $\text{TiO}_2$  em diferentes substratos por deposição atômica por camada” surgem da necessidade de produzir fibras mecanicamente estáveis e com potencial de reutilização, sendo que no capítulo IV se aborda a imobilização de partículas de  $\text{TiO}_2$  com e sem óxido de grafeno (GO) em fibras de poli(fluoreto de vinilideno- trifluoroetileno) [P(VDF-TrFE)] e no capítulo V, o  $\text{TiO}_2$  é depositado na superfície de diferentes substratos, através da técnica de deposição por camada atômica. Por fim, no capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais de toda a tese.



# I Revisão bibliográfica

---

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão histórica sobre a utilização do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador. Aborda-se também a estrutura do  $\text{TiO}_2$  bem como o mecanismo envolvido na fotocatalise. Por fim faz-se uma revisão sobre a dopagem do  $\text{TiO}_2$  e que efeitos tem a dopagem na atividade fotocatalítica.

Na segunda parte desta revisão faz-se uma descrição pormenorizada sobre a técnica de eletrofiação, onde se incluem os fundamentos da técnica de eletrofiação e os parâmetros mais importantes que influenciam a obtenção de fibras.

# Índice

I	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
I.1	PROPRIEDADES E ESTRUTURA DO $\text{TiO}_2$ .....	3
I.1.1	<i>Descoberta do <math>\text{TiO}_2</math> como agente fotocatalítico</i> .....	3
I.1.2	<i>Estrutura cristalina do <math>\text{TiO}_2</math></i> .....	6
I.1.3	<i>Mecanismo da fotocatalise</i> .....	8
I.2	DOPAGEM DO $\text{TiO}_2$ .....	10
I.3	ELETROFIAÇÃO .....	12
I.3.1	<i>Introdução à eletrofiação</i> .....	12
I.3.2	<i>Fundamentos da eletrofiação</i> .....	14
I.3.2.1	<i>Whipping region</i> .....	15
I.3.2.2	Sistemas dispensadores da solução .....	17
I.3.2.3	Coletores .....	20
I.3.2.4	Parâmetros mais importantes .....	22
I.3.2.4.1	Concentração .....	23
I.3.2.4.2	Massa molecular do polímero .....	24
I.3.2.4.3	Viscosidade .....	24
I.3.2.4.4	Tensão superficial .....	25
I.3.2.4.5	Condutividade .....	25
I.3.2.4.6	Tensão .....	26
I.3.2.4.7	Fluxo .....	27
I.3.2.4.8	Distância coletor-fieira .....	27
I.4	REFERÊNCIAS .....	29



## I.1 Propriedades e estrutura do $\text{TiO}_2$

### I.1.1 Descoberta do $\text{TiO}_2$ como agente fotocatalítico

A farinação ou pulverulência<sup>1</sup> (do inglês *chalking*) de tintas incorporadas com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é considerada uma das primeiras aplicações da fotocatalise. É caracterizada pela formação de uma substância esbranquiçada em forma de pó, similar ao giz num quadro preto, com fraca aderência à tinta. Resulta da degradação/eliminação de matéria orgânica presente na tinta, deixando o  $\text{TiO}_2$  exposto.

Goodeve e Kitchener<sup>2</sup> reportaram o primeiro estudo da decomposição fotocatalítica de um corante (Chlorazol Sky Blue) por  $\text{TiO}_2$ , onde incluíram o espectro de absorção e a determinação do rendimento quântico. Na Figura I-1 estão representados os dados originais obtidos por estes investigadores, em que o número de moléculas decompostas foi traçado em função da quantidade de luz e a eficiência quântica foi calculada pelo declive da curva. Esta mostrou ser dependente de três fatores: (1) No início existe alguma inibição que desaparece à medida que o ensaio decorre; (2) A seguir a eficiência quântica aumenta de acordo com a concentração de moléculas de corantes disponíveis na superfície do catalisador; (3) Por último, a eficiência quântica diminui mais rapidamente do que a concentração total de corante. Os autores concluíram que a diminuição verificada na última fase implica que nem todas as moléculas de corante estão vulneráveis à ação do catalisador, provavelmente devido a impedimentos estéricos (posição geométrica ou arranjo).

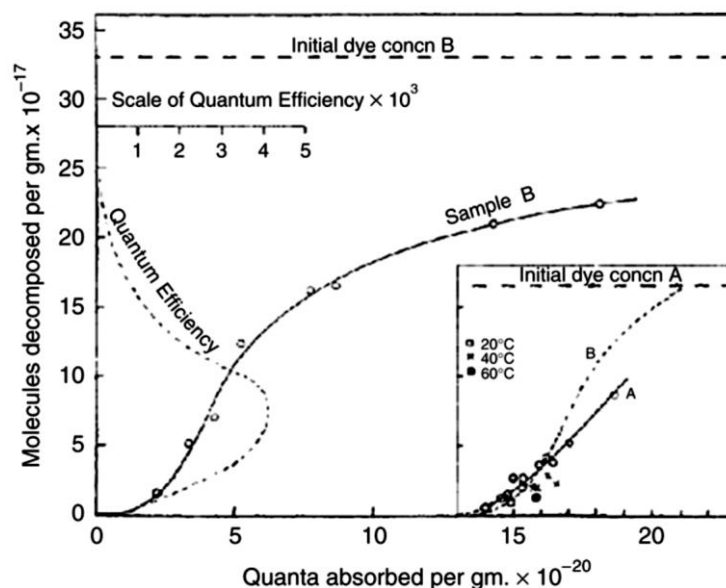


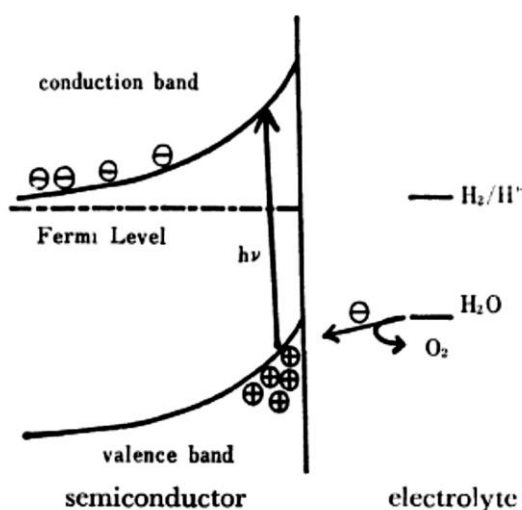
Figura I-1: Decomposição fotocatalítica de um corante adsorvido em  $\text{TiO}_2$ .<sup>2</sup>

Em 1958, com o objetivo de compreender o processo fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ , Kennedy *et al*<sup>3</sup> estudaram a foto-adsorção do oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Neste estudo foi encontrada uma correlação entre a capacidade do  $\text{TiO}_2$  para degradar o corante *chlorazol sky blue* fotocataliticamente e a capacidade de foto-adsorver o  $\text{O}_2$ . Os autores concluíram que os eletrões gerados, pela luz incidente, são transferidos para o  $\text{O}_2$  como consequência da foto-excitação formando-se uma espécie reduzida de  $\text{O}_2$  ( $\text{O}^-$ ) que é posteriormente adsorvida na superfície do  $\text{TiO}_2$ .

Um dos primeiros estudos que mostra a completa oxidação de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  por ação do  $\text{TiO}_2$  foi publicado em 1965 por McLintock e Ritchie<sup>4</sup>. Estes autores estudaram a oxidação completa do etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$  - equação 1) e do propileno por  $\text{TiO}_2$  através de medidas de adsorção em fase gasosa e concluíram que quando oxigênio e hidrocarbonetos estão ambos em contacto com o  $\text{TiO}_2$  a oxidação do hidrocarboneto é relativamente rápida. O mecanismo da degradação proposto pressupõe a criação de um ião superóxido de oxigênio (equação 2) que atua como agente oxidante do hidrocarboneto ao invés do  $\text{O}^-$  defendido por Kennedy *et al*<sup>3</sup>.



Fujishima e Honda<sup>5</sup>, através do recurso a uma célula eletroquímica com um cristal único de  $TiO_2$  do tipo n, descreveram o fenómeno da oxidação eletrolítica fotossensibilizada. Propuseram um modelo mecanicista da reação eletroquímica no eléctrodo de  $TiO_2$ , ilustrado na Figura I-2. Este processo pode ser explicado da forma seguinte: o semiconductor absorve a energia da luz ( $h\nu$ ) promovendo a passagem de um electrão para a banda de condução e a criação de uma lacuna na banda de valência. A criação do par electrão-lacuna promove a oxidação eletrolítica da água a  $O_2$  gasoso e a redução do  $H^+$  a  $H_2$ .



**Figura I-2: Modelo mecanicista do fenómeno da oxidação eletrolítica fotossensibilizada.**<sup>5</sup>

No fim dos anos 70, Frank e Bard<sup>6</sup> propuseram a purificação de água via decomposição fotocatalítica dos seus poluentes. Cianeto e sulfito podem ser oxidados fotocataliticamente por  $TiO_2$  a cianato e sulfato, respetivamente. Alguns anos depois, o grupo de Bard também propôs a fotocatalise como uma forma de remover metais tóxicos de águas residuais.<sup>7</sup>

Ao longo dos anos seguintes, a atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  continuou a expandir-se como uma tecnologia útil tanto para a oxidação seletiva como a não seletiva de compostos

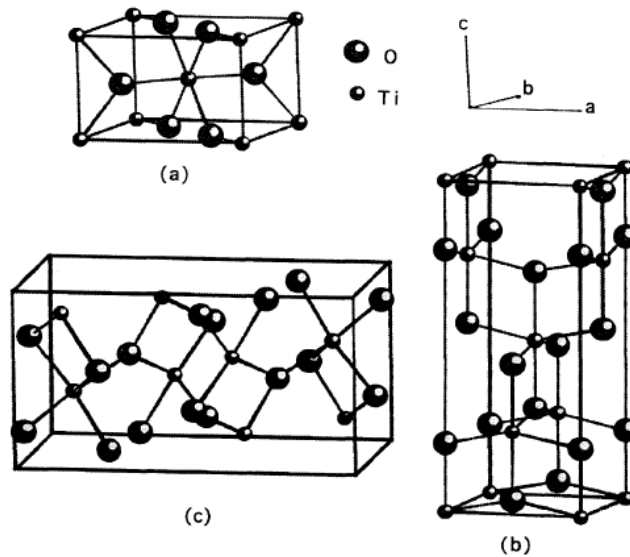
orgânicos para fins de purificação de água e, em certa medida, do ar.<sup>8,9</sup> Tipicamente fontes de luz ultravioleta (UV) foram usadas para processar grandes quantidades de compostos orgânicos, mas no início dos anos 90 a atenção voltou-se para a purificação passiva, quando se tornou evidente que a quantidade de luz presente na luz solar natural ou luz artificial não era suficiente para aplicações industriais de grande dimensão. Na purificação passiva um número relativamente pequeno de fótons de UV pode ser utilizado para levar a cabo as reações na superfície do  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, para decompor finas películas orgânicas sobre superfícies sólidas ou para matar bactérias na superfície.<sup>10-13</sup>

### **I.1.2 Estrutura cristalina do $\text{TiO}_2$**

O  $\text{TiO}_2$  tem três polimorfos principais: rutilo, anátase e brookite. Recentemente, tem existido um aumento do interesse em outros polimorfos de  $\text{TiO}_2$  principalmente devido à sua aplicabilidade em baterias de íons de lítio. São eles,  $\text{TiO}_2$ -B (bronze),  $\text{TiO}_2$ -R (ramsdellite),  $\text{TiO}_2$ -H (hollandite),  $\text{TiO}_2$ -II (columbite) e  $\text{TiO}_2$ -III (baddeleyite).<sup>14</sup>

A estrutura do rutilo é a mais simples e a mais estudada, principalmente porque a maior parte das técnicas de crescimento de cristais produzem  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo. Sob condições ambientais normais, o rutilo macrocristalino é termodinamicamente mais estável em relação à anátase ou à brookite macrocristalinas. No entanto, e uma vez que a estabilidade termodinâmica é dependente do tamanho de partícula, a fase rutilo é considerada a fase mais estável para partículas com dimensão acima de 35 nm. Em contraste, para as nanopartículas de tamanho inferior a 11 nm, a fase anátase é a mais estável, o que explica a facilidade de sintetizar anátase em tamanhos ultrafinos. Finalmente, no intervalo entre 11-35 nm, a brookite é a fase mais estável. A energia de ativação da transformação de anátase para brookite é pequena ( $11,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), assim, esta transformação pode processar-se a temperaturas baixas. A energia de ativação para a transformação da brookite em rutilo é mais elevada ( $163,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), pelo que a transformação ocorre a temperaturas mais elevadas.<sup>15</sup>

Em termos de estrutura cristalina o rutilo e a anátase são ambos tetragonais, contendo seis e doze átomos por célula unitária, respectivamente (Figura I-3). Ambos têm átomos de Ti coordenados a seis átomos de O, e cada átomo de O coordenado a três átomos de Ti.



**Figura I-3: Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : a) Rutilo; b) Anátase; c) Brookite.**<sup>16</sup>

O octaedro ( $\text{TiO}_6$ ) é ligeiramente distorcido devido à presença de duas ligações ligeiramente diferentes (ver Tabela I-1), como consequência alguns ângulos das ligações O-Ti-O apresentam um certo desvio ao valor expectável de  $90^\circ$ , sendo que a distorção é maior na anátase do que no rutilo. Por seu lado a brookite apresenta uma estrutura cristalina mais complicada com oito unidades-formula ( $\text{TiO}_2$ ) na célula unitária que tem forma ortorrômbica. A brookite apresenta seis ligações Ti-O com diferentes tamanhos de 1,87 a 2,04 Å que se traduzem em doze ângulos diferentes, formados pelas ligações O-Ti-O, que variam de  $77^\circ$  a  $105^\circ$ .<sup>16</sup>

**Tabela I-1: Dados da estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>.<sup>16</sup>**

	Rutilo	Anátase	Brookite
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede* (Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,441 c=5,145
Grupo espacial**	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>14<sub>2</sub>/amd</i>	<i>Pbca</i>
Molécula/ Célula	2	4	8
Volume/molécula (Å <sup>3</sup> )	31,2160	34,061	32,172
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,13	3,79	3,99
Ti-O comprimento (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87-2,04
O-Ti-O ângulo	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0°-105°
Energia da Banda proibida <sup>17</sup>	3,0 eV	3,2 eV	3,1 eV

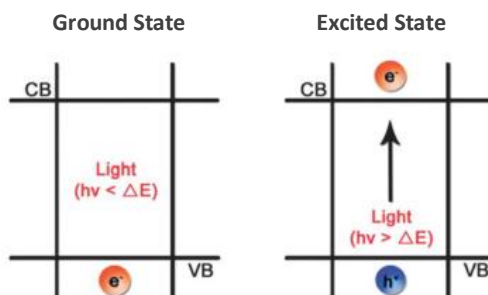
\*Os parâmetros de rede, representados pelas letras a,b,c, correspondem ao comprimento das arestas do paralelepípedo elementar da célula unitária.\*\* Hermann–Mauguin

A anátase é considerada a estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> com maior atividade fotocatalítica, já que tem maior mobilidade de portadores de carga quando comparado ao do rutilo por 0,1 eV. Apesar da anátase ser considerada a fase mais ativa, misturas apropriadas destes dois polimorfos (anátase e rutilo) demonstraram ser fotocataliticamente mais ativas devido a efeitos sinérgicos entre ambas as fases.<sup>18,19</sup>

### I.1.3 Mecanismo da fotocatalise

A fotocatalise heterogênea pode ser definida como um processo catalítico foto-assistido, no qual uma substância converte energia luminosa em trabalho catalítico, através de um conjunto de reações químicas.

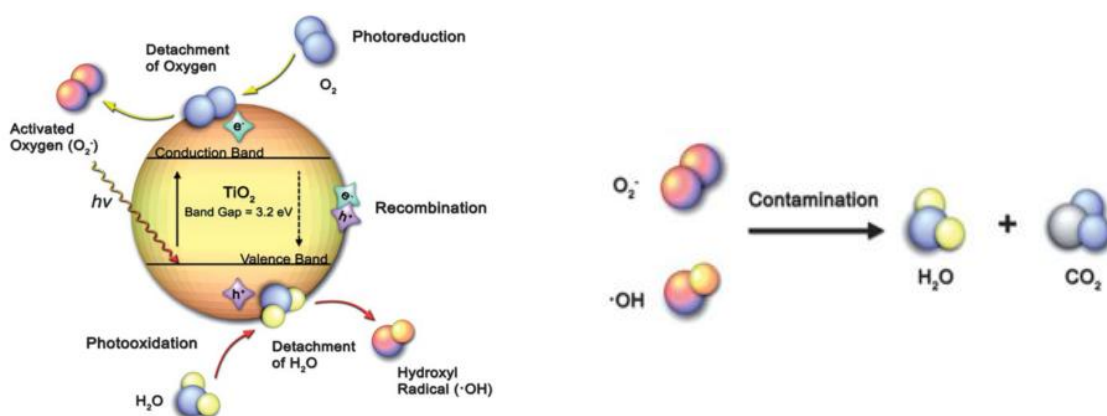
O fotocatalisador atua como uma substância fotossensível que possui um forte efeito oxidativo com a ajuda de luz. Se a energia emitida pela fonte de luz é absorvida pelo catalisador for igual ou superior à energia da banda proibida ( $h\nu > \Delta E$ ) do fotocatalisador, os elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução do fotocatalisador, deixando lacunas no seu lugar (Figura I-4).<sup>20,21</sup>



**Figura I-4: Representação esquemática do processo de foto-excitação do  $\text{TiO}_2$ .**

(VB e CB significam respectivamente banda de valência e banda de condução). Adaptado da referência <sup>22</sup>.

Assim, elétrons ( $e^-$ ) ficam disponíveis na banda de condução e lacunas ( $h^+$ ), com carga positiva, são deixadas na banda de valência, formando o par elétron-lacuna. Na Figura I-5 encontra-se esquematizada o mecanismo da fotocatalise pelo  $\text{TiO}_2$ .



**Figura I-5: Diagrama esquemático da fotocatalise por  $\text{TiO}_2$ .**<sup>22</sup>

O par elétron-lacuna pode reagir de três maneiras distintas<sup>23,24</sup>:

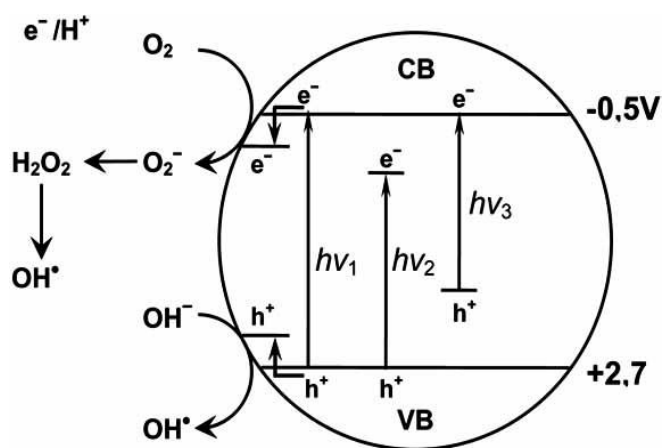
- (1) O par elétron-lacuna rapidamente recombina na superfície ou no interior do fotocatalisador (recombinação);
- (2) Os elétrons difundem do interior para a superfície do fotocatalisador e reagem com moléculas de oxigênio adsorvidas produzindo radicais reativos de oxigênio ( $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  – foto-redução);

(3) As lacunas oxidam moléculas de água ou iões hidróxido adsorvidos e formam radicais hidroxilo fortemente oxidantes ( $\cdot\text{OH}$  – foto-oxidação).

## I.2 Dopagem do $\text{TiO}_2$

Uma das desvantagens do  $\text{TiO}_2$  reside no fato de apenas absorver radiação na zona do ultravioleta, que representa apenas 5% do espectro solar disponível.<sup>25,26</sup> Para melhorar a capacidade de absorção de luz do  $\text{TiO}_2$  recorre-se frequentemente à dopagem do mesmo. Vários elementos ou compostos têm sido usados para dopar o  $\text{TiO}_2$ , entre eles temos: cálcio<sup>27</sup>, tungsténio<sup>28</sup>, zinco<sup>29</sup>, estanho<sup>30</sup>, nitrogénio<sup>31–33</sup>, magnésio<sup>27</sup>, vanádio<sup>34</sup>, platina<sup>35</sup>, corantes orgânicos<sup>36</sup> e lantanídeos<sup>37</sup>.

O mecanismo fotocatalítico é iniciado através da absorção de fotões ( $h\nu_1$ ) com uma energia igual ou superior à da banda proibida do  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3,2$  eV na fase anátase), produzindo o par eletrão-lacuna à superfície da partícula de  $\text{TiO}_2$  tal como foi esquematizado por Zaleska<sup>38</sup> na Figura I-6.



**Figura I-6: Mecanismo de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ :  $h\nu_1$  -  $\text{TiO}_2$  não dopado;  $h\nu_2$  -  $\text{TiO}_2$  dopado com metais; e  $h\nu_3$  -  $\text{TiO}_2$  dopado com elementos não metálicos.**<sup>38</sup>



O  $\text{TiO}_2$  dopado com metais apresenta fotoatividade com luz visível que pode ser explicada pela presença de um novo nível de energia criado dentro da banda proibida do  $\text{TiO}_2$ . Neste caso, um elétron pode ser excitado a partir da banda de valência com um fóton de energia  $h\nu_2$  que apresenta uma energia inferior ao  $h\nu_1$ . Um benefício adicional que surge quando a dopagem é efetuada com metais de transição reside na melhoria de captura de elétrons, o que permite inibir a recombinação elétron-lacuna durante a irradiação. Como consequência da diminuição da recombinação dos portadores de carga surge uma melhoria da eficiência fotocatalítica.<sup>38</sup>

A dopagem do  $\text{TiO}_2$  com lantanídeos apresenta funções únicas para a atividade fotocatalítica. Embora a secção de absorção destes iões seja baixa, vários trabalhos têm demonstrado que certos níveis de dopagem do  $\text{TiO}_2$  com lantanídeos podem estender as propriedades de absorção de luz na região visível, melhorar a atividade fotocatalítica, causar um aumento na capacidade de adsorção de compostos orgânicos e na taxa de transferência de elétrons.<sup>25,26,37,39-45</sup>

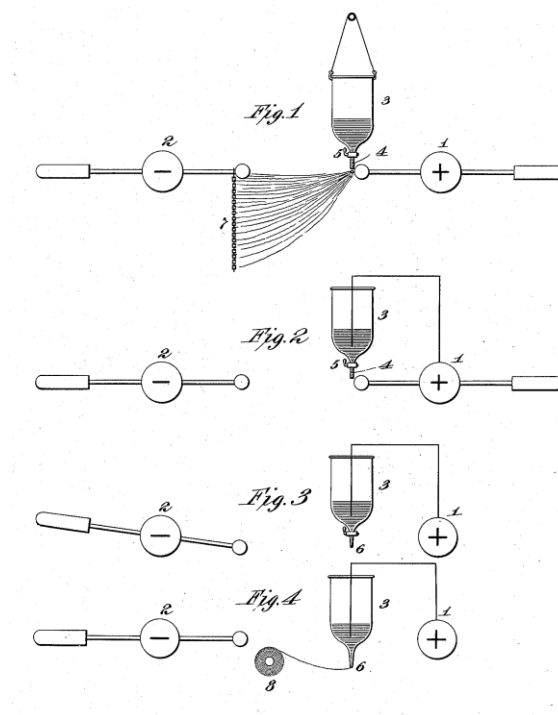
Zaleska<sup>38</sup> também descreve a existência de três mecanismos que podem estar presentes na fotocatalise de  $\text{TiO}_2$  dopado com elementos não metálicos: diminuição da banda proibida; níveis de energia das impurezas; lacunas de oxigénio. Por exemplo na dopagem com azoto, Asashi *et al*<sup>31</sup> provaram que a diminuição da banda proibida, provocada pela introdução de N no  $\text{TiO}_2$ , permitiu ao material absorver luz visível. Por sua vez, Irie *et al*<sup>33</sup> afirmam que locais de oxigénio no  $\text{TiO}_2$  que foram substituídos por N (impureza) formam níveis de energia isolados, que se encontram localizados acima da banda de valência. A irradiação com luz UV excita elétrons não só da banda de valência mas também dos níveis de energia associados à impureza, mas a iluminação com luz visível apenas excita os elétrons no nível de energia da impureza. Por último, Ihara *et al*<sup>32</sup> concluíram que as zonas deficientes em oxigénio, formadas nas fronteiras de grão, são importantes para se conseguir fotocatalise no visível e que o azoto dopado nos lugares deficientes de oxigénio é importante como um bloqueador da reoxidação dos lugares com deficiência de oxigénio.

## I.3 Eletrofiação

### I.3.1 Introdução à eletrofiação

Ao longo dos tempos a criação de fios a partir de fibras naturais, tal como a lã, era feita com recurso a rodas de fiar (roca ou fuso). Hoje em dia a indústria têxtil usa processos de fiação modernos, mas a interação envolvida no processo continua a ser uma interação de base mecânica.

Com o aparecimento da eletrofiação a interação mecânica foi substituída ou complementada pela interação electrostática. Em 1902 um método elétrico para a dispersão de fluidos foi patenteado por James Morton; este método também abordava a capacidade de produzir fibras, ver **Fig.4** na Figura I-7.<sup>46</sup>



**Figura I-7:** Figura elaborada por Morton para ilustrar o método de produção de fibras.<sup>46</sup>

Apesar dos princípios da eletrofiação terem sido descobertos relativamente cedo, uma técnica similar chamada eletropulverização (do inglês, *electrospraying*) ganhou mais atenção. A técnica foi originalmente descrita por Zeleny em 1914.<sup>47</sup> A eletropulverização produz pequenas gotas ou partículas devido a quebras no jato eletrificado presentes normalmente em soluções de baixa viscosidade. A eletropulverização tem aplicações comerciais nas áreas da impressão a jato de tinta, espectrometria de massa, sistemas de injeção de combustível, entre outros.

Os princípios básicos para lidar com fluidos eletrificados foram publicados nos anos 60 por Taylor<sup>48,49</sup> baseado no modelo chamado *leaky dielectric model* que define que líquidos dielétricos apresentam pequenas condutividades (*leaky dielectrics*). Quando um campo elétrico é aplicado são formadas cargas superficiais na gotícula, mas a sua carga total mantém-se nula. Taylor observou que o campo elétrico coloca os fluidos em movimento e que padrões de circulação toroidal são formados dentro e fora da gotícula.

Apesar de terem existido algumas publicações ocasionais, apenas nos anos 90 a técnica de eletrofiação ganhou a devida notoriedade, muito graças ao trabalho de Reneker<sup>50</sup> e seus colaboradores. O trabalho desenvolvido com base na técnica de eletrofiação tinha como objetivo primordial a produção de pequenas fibras contínuas. As fibras produzidas por este processo apresentavam tamanhos que variavam do sub-micrómetro ao nanómetro e ofereciam várias vantagens, tais como uma elevada área superficial, uma elevada relação entre a área superficial e o volume, a possibilidade de ajustar a porosidade e possibilitar a manipulação da composição das fibras de modo a obter as propriedades e funcionalidades desejadas.

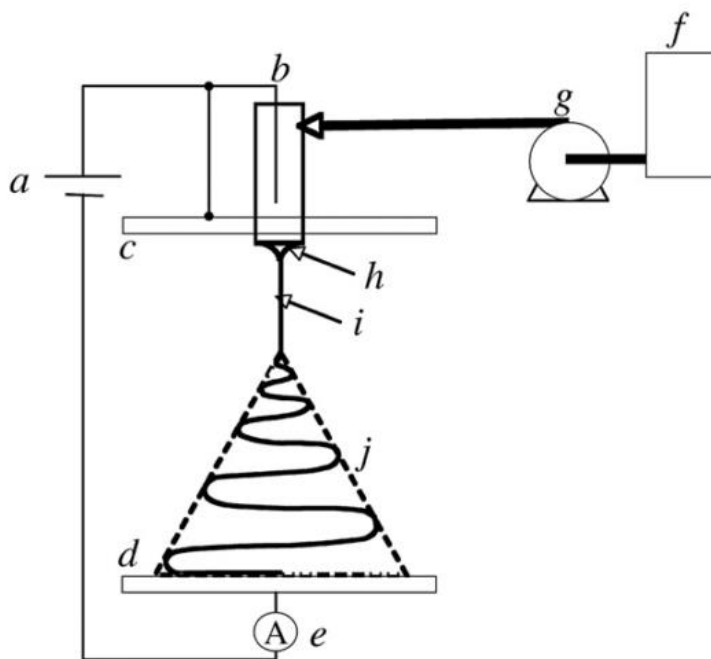
As nanofibras obtidas por eletrofiação encontram aplicações numa vasta gama de áreas que vão desde aplicações biomédicas, tais como engenharia de tecidos, tratamentos de feridas e libertação controlada de fármacos, aplicações na área da filtração<sup>51-53</sup>, imobilização de enzimas<sup>52,53</sup>, biotecnologia<sup>51,52,54</sup>, engenharia ambiental<sup>54</sup>, defesa e segurança<sup>52</sup>, geração e armazenamento de energia<sup>51,55</sup>, catálise<sup>53</sup> e na eletrónica<sup>55</sup>.

Ao longo dos anos mais de 200 polímeros diferentes já foram usados em eletrofiação para as mais variadas aplicações e este número tende a aumentar com o tempo.<sup>52,56</sup>

### I.3.2 Fundamentos da eletrofiação

O processo de eletrofiação baseia-se na criação de um jato eletrificado muito fino, de um fluido polimérico. O fluido polimérico necessita de ter cadeias poliméricas suficientemente longas para impedir a quebra do jato devido à instabilidade de Rayleigh<sup>57</sup>, que se traduz na formação de gotas de modo a reduzir a tensão superficial total. A eletrofiação sem solventes é possível através da fusão do polímero, uma técnica atrativa para aplicações onde a acumulação ou toxicidade do solvente pode ser um problema.<sup>58</sup>

É possível implementar o processo de eletrofiação com um conjunto mínimo de equipamento. Para tal, é necessário um sistema de doseamento, que pode ser feito com uma seringa e uma pequena bomba de seringa, um coletor e necessitando ambos de estar ligados a uma fonte de energia. A fonte permite criar uma diferença de potencial entre a solução polimérica presente na agulha da seringa e o coletor (Figura I-8).



**Figura I-8: Representação esquemática do processo de eletrofiação a) fonte de alta tensão; b) zona de carga; c) eletrodo; d) eletrodo coletor; e) dispositivo de medição de corrente; f) reservatório do fluido; g) sistema de controlo do fluxo; h) cone de Taylor; i) estreitamento do jato; j) região de instabilidade.**<sup>59</sup>

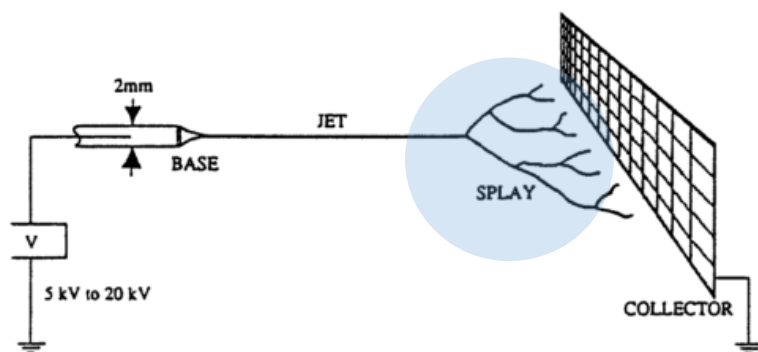
Por norma as fontes de potência usadas são de corrente direta (DC) mas também é possível produzir fibras por eletrofiação usando corrente alternada (AC).<sup>60</sup> A geração de carga dentro do fluido ocorre normalmente por indução de carga, isto é, por contacto do fluido quando flui através de um eléctrodo (Figura I-8b) que é mantido a um potencial (positivo ou negativo) elevado.<sup>59</sup>

A técnica de eletrofiação pode ser dividida em três etapas que correspondem ao comportamento do jato do fluido polimérico: primeiro a formação do cone de Taylor (h na Figura I-8), ejeção do jato (i) e por fim a zona de instabilidade do jato (j).

O cone de Taylor é formado devido a forças de repulsão entre cargas superficiais que trabalham contra a tensão superficial e a elasticidade do fluido deformando a gotícula (gota pequena que se forma na ponta da agulha) num formato cónico. Quando uma densidade de carga específica é atingida as forças electroestáticas ultrapassam a tensão superficial do fluido polimérico, o cone torna-se instável e um jato de fluido polimérico é expelido da ponta do cone. À medida que o jato eletrificado avança em relação ao coletor o solvente evapora e o jato é acelerado e esticado. Por fim o jato é submetido a várias instabilidades (região j da Figura I-8), que em inglês é apelidada de *whipping region*. A intensidade das diferentes instabilidades a que o fluido é sujeito está relacionada com os seguintes parâmetros: propriedades do fluido, campo elétrico e comportamento dinâmico do jato.<sup>59,61</sup>

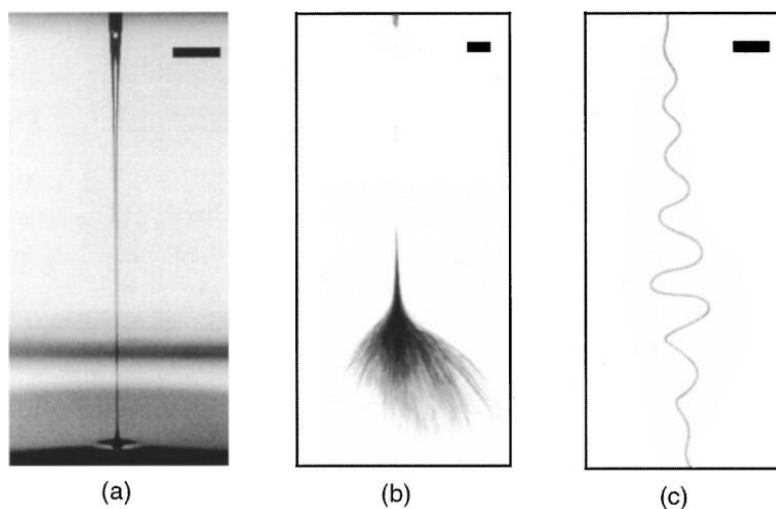
#### ***1.3.2.1 Whipping region***

Acreditava-se que a diminuição do diâmetro do jato se devia à divisão do jato eletrificado em várias partes (ver Figura I-9) como resultado da repulsão entre cargas superficiais.<sup>50</sup>



**Figura I-9: Representação esquemática do processo de eletrofiiação feito por Reneker.**<sup>62</sup>

Com a utilização de fotografia ultra rápida foi possível observar o jato em todo o seu percurso. Quando é aplicado um campo elétrico de baixa intensidade, o jato faz um percurso linear entre a agulha e o coletor, não havendo formação de instabilidade. Contudo quando o campo elétrico atinge uma certa intensidade, é criada uma região de instabilidade em forma de cone, aparentando ser formada por múltiplos jatos (Figura I-10b e Figura I-9).



**Figura I-10: Imagens do jato de óxido de polietileno (PEO) durante o eletrofiiação. a) jato estável; b) jato instável; c) ampliação no limiar da instabilidade (18 ns exposição).**<sup>63</sup>

A fotografia ultra rápida ao jato permite observar que a forma cônica contém um único jato que muda de direção muito rapidamente com um efeito tipo chicote (*whipping*). Estas mudanças de direção são tão rápidas que o jato aparenta ter múltiplas ramificações e aumentam o percurso que o jato tem de percorrer entre a agulha e o coletor permitindo um maior estreitamento do jato.<sup>64–66</sup>

Em alguns casos, consoante as condições que se utilizam, é possível existir a divisão do jato eletrificado (*splaying*), mas o processo predominante durante o eletrofiação é um jato único com mudanças rápidas de direção.<sup>64</sup>

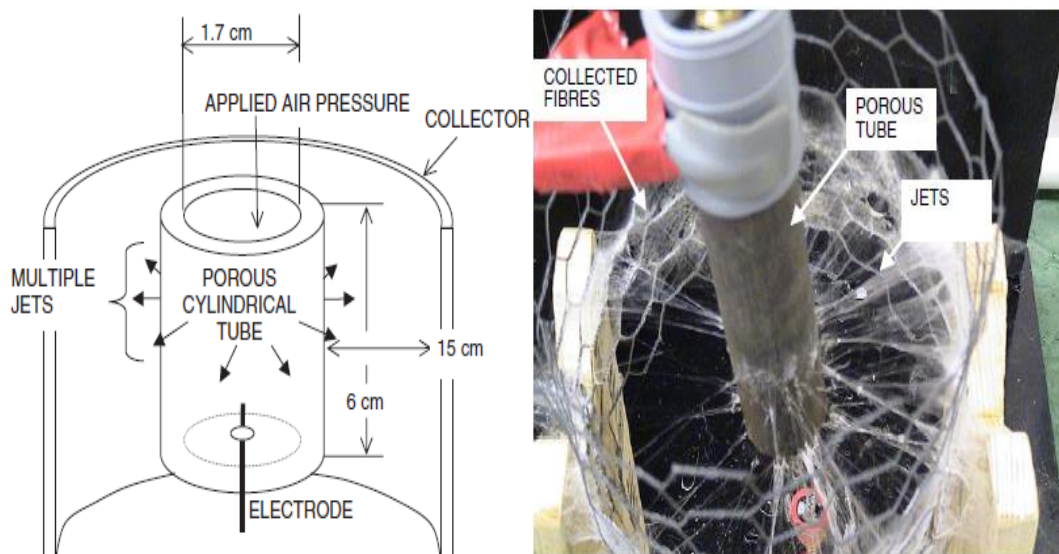
### **I.3.2.2 Sistemas dispensadores da solução**

Como foi abordado no ponto anterior o sistema mais simples de eletrofiação usa uma agulha e uma bomba para seringas como sistema dispensador de solução. O principal problema associado a este sistema é a sua fraca produtividade, pois o fluxo da solução usado para obter nanofibras é da ordem de  $1\text{mL h}^{-1}$ .

Uma solução simples e óbvia para aumentar a produtividade é ter múltiplos jatos a produzir fibras. Pode ser criado um sistema de eletrofiação com múltiplos jatos usando um conjunto de agulhas. O percurso do jato sofre a influência de interações de Coulomb repulsivas devido à presença de outros jatos eletrificados, mas, no entanto, quando são usados muitos jatos, aqueles que se encontram no interior percorrem o percurso de forma similar ao processo de eletrofiação de um só jato, formando mantas (nome dado ao conjunto de fibras depositadas no coletor) uniformes. O espaçamento entre agulhas e a distância entre as agulhas e o coletor necessitam de ser otimizados devido à influência que o espaçamento entre agulhas tem na distância a que se inicia a zona de instabilidade. Por norma, quanto mais perto estiverem as agulhas umas das outras mais cedo se forma a zona de instabilidade.<sup>67,68</sup>

Uma outra vantagem de fazer eletrofiação com múltiplos jatos é a possibilidade de criar mantas compósitas através do uso de diferentes composições poliméricas em cada seringa e, assim, em cada jato.<sup>69</sup>

Uma alternativa ao uso de múltiplas agulhas é o uso de um tubo poroso (Figura I-11) como sistema para criar múltiplos jatos. Neste caso, é colocado um elétron dentro do tubo poroso e é usado ar comprimido para forçar a solução polimérica a sair pelos poros do tubo, criando vários jatos que são depositados no coletor, estrategicamente colocado a toda a volta do tubo. Os autores deste trabalho estimaram que a produção de fibras seja cerca de 250 vezes superior quando comparado com o método de um só jato. A dificuldade é que este método apresenta uma distribuição de tamanho de fibras alargada.<sup>70</sup>



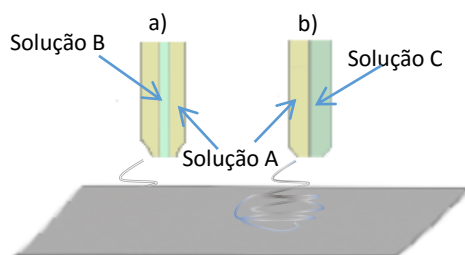
**Figura I-11: Esquema e imagem real de uma fonte dispensadora porosa.**<sup>70</sup>

Uma das vantagens atribuídas ao uso de múltiplos jatos é a possibilidade de criar mantas compósitas. Contudo, é possível criar não só mantas compósitas como também fibras compósitas usando um sistema coaxial (Figura I-12a) ou um sistema capilar duplo (Figura I-12b).

O sistema coaxial (Figura I-12a) é ideal para fazer eletrofiação de materiais que devido à sua elevada tensão superficial ou à baixa condutividade do solvente/polímero não seja possível, por si só, a sua utilização em eletrofiação. Assim, uma solução polimérica que



permita fazer fibra por eletrofiação é usada para arrastar a solução B no seu interior.<sup>71</sup> Outras aplicações interessantes do sistema coaxial incluem a possibilidade de obter fibras a partir de sistemas de solventes diferentes, por exemplo uma fase aquosa onde são incorporados compostos sensíveis a solventes apolares (proteínas por exemplo) e uma fase orgânica onde se incorpora o polímero. Também permite criar fibras ocas através da remoção do material colocado no interior (solução B) após a formação das fibras.<sup>72</sup>



**Figura I-12: Diagrama esquemático de um sistema: a) coaxial e b) capilar duplo.**

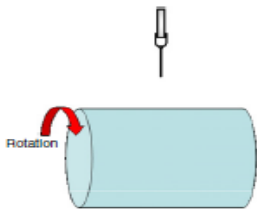
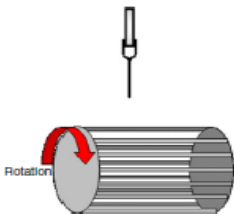
Na produção de fibras bi-componente através do sistema coaxial ou do sistema capilar duplo a composição das soluções a eletrofiar assume um papel determinante, uma vez que é necessário impedir a mistura das mesmas. Por exemplo, quando dois polímeros poliacrilonitrilo (PAN) e poliuretano (PU) são dissolvidos separadamente no mesmo solvente N,N'-dimetilformamida (DMF) o processo de co-eletrofiação origina um jato polimérico estável, similar à eletrofiação de um único polímero. O PAN não é solúvel em tetrahydrofurano (THF) e misturar PAN/DMF com THF resulta na formação de um gel ou precipitação do polímero. No entanto um jato estável é obtido na eletrofiação quando se usam soluções de PAN/DMF e PU/THF. A formação de um jato estável usando diferentes solventes pode ser atribuído ao estiramento rápido das duas soluções durante a eletrofiação.<sup>73</sup>

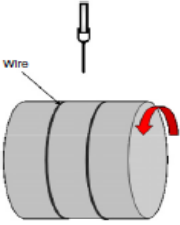
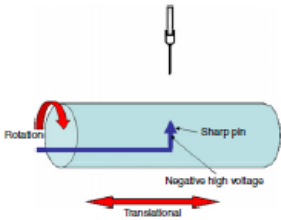
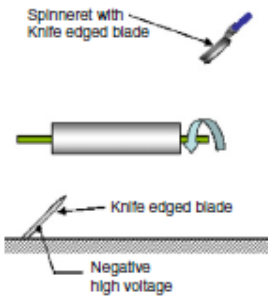
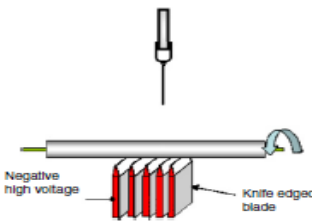
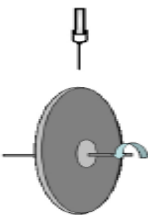
### I.3.2.3 Coletores

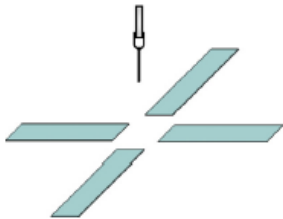
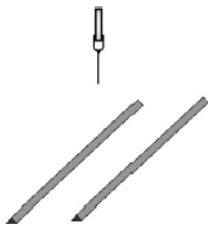
O coletor tem um papel importante na técnica de eletrofiação, pois serve de substrato condutor onde as fibras são depositadas. Frequentemente é usada uma folha de alumínio como coletor ou para cobrir o coletor, para facilmente se proceder à remoção e ao transporte das fibras criadas. Muitos outros tipos de coletores podem ser usados tais como papel condutor<sup>74</sup>, rede metálica<sup>75</sup>, pino ou cavilha<sup>76</sup>, barras paralelas ou em grelha<sup>77</sup>, vara rotativa<sup>78</sup> e disco rotativo<sup>79</sup>. Não só se usam apenas coletores sólidos, mas também é possível utilizar líquidos, tais como a água, para coletar as fibras produzidas por eletrofiação.<sup>80</sup>

A criação de fibras orientadas/alinhadas é a principal motivação para a utilização dos diferentes tipos de coletores. Uma breve descrição de vários tipos de coletores está presente na Tabela I-2 bem como as vantagens e desvantagens associadas ao uso de cada um dos diferentes tipos de coletores.

**Tabela I-2: Coletores para eletrofiação: vantagens e desvantagens. Adaptado de Teo e Ramakrishna.<sup>81</sup>**

Tipo de Coletor	Vantagens	Desvantagens
<b>Tambor rotativo</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> <li>• Permite fabricar uma área extensa de fibras alinhadas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difícil fazer fibras com um elevado grau de alinhamento</li> <li>• As fibras podem quebrar quando a velocidade de rotação do tambor for demasiado elevada.</li> </ul>
<b>Tambor rotativo de fio</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é possível fazer mantas espessas</li> <li>• As fibras podem não estar alinhadas em toda a área do tambor</li> </ul>

Tipo de Coletor	Vantagens	Desvantagens
<b>Tambor rotativo com elétrodo de fio</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento</li> <li>• A área de fibras alinhadas no fio é ajustável através da variação da espessura do fio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As fibras alinhadas estão concentradas no fio em vez de estarem no tambor</li> </ul>
<b>Elétrodo de pino ou cavilha dentro do tambor rotativo</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite criar uma larga área de fibras alinhadas e ou cruzadas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração complicada</li> <li>• É difícil fazer mantas espessas</li> </ul>
<b>Tambor rotativo com elétrodo externo "fio da navalha"</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento</li> <li>• Permite controlar a direção do alinhamento das fibras no tambor</li> <li>• Permite obter mantas espessas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer um elétrodo negativo para funcionar</li> <li>• Apenas é possível para tambores com pequenos diâmetros</li> </ul>
<b>Tambor rotativo com conjunto externo de contra elétrodos "fio da navalha"</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento</li> <li>• Permite usar todo o tambor</li> <li>• Permite obter mantas espessas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer um elétrodo negativo para funcionar</li> <li>• Apenas é possível para tambores com pequenos diâmetros</li> </ul>
<b>Disco rotativo</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento</li> <li>• Permite fabricar fibras cruzadas adicionando uma mesa rotativa no topo do disco</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é possível manter um elevado alinhamento das fibras, a mesma velocidade de rotação se as fibras depositadas forem mais grossas</li> <li>• Pequena área de fibras alinhadas</li> </ul>

Tipo de Coletor	Vantagens	Desvantagens
<b>Conjunto de contra elétrodos</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O alinhamento não é consistente em toda a montagem</li> <li>• A área de deposição é pequena</li> <li>• Não é possível fazer mantas espessas</li> </ul>
<b>Elétrodos paralelos</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuração simples</li> <li>• Permite criar fibras com elevado grau de alinhamento facilmente</li> <li>• As fibras criadas são facilmente transferidas para outro substrato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é possível fazer mantas espessas</li> <li>• As fibras alinhadas têm um comprimento limitado</li> </ul>

#### I.3.2.4 Parâmetros mais importantes

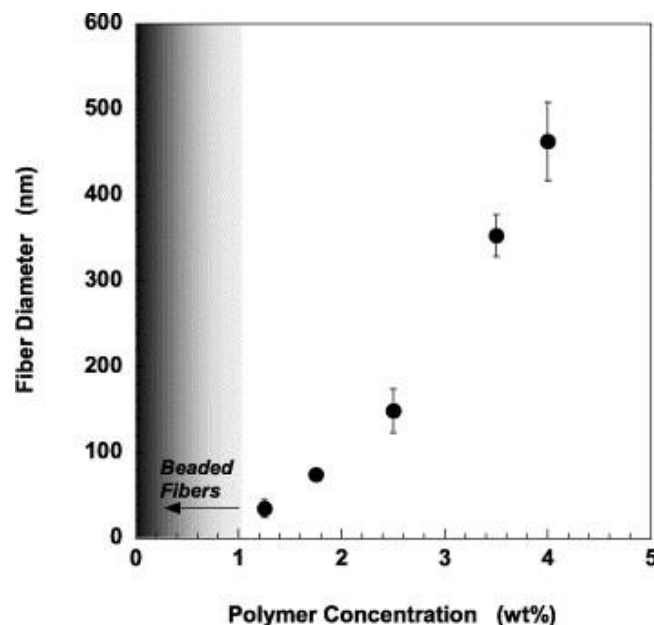
São muitos os parâmetros que envolvem a técnica de eletrofiação e que determinam não só a capacidade de criar ou não as fibras, mas também a sua morfologia. Estes parâmetros podem ser divididos em duas categorias, uma relacionada com as propriedades intrínsecas do fluido polimérico e a outra relacionada com as condições operacionais de eletrofiação.

As propriedades do fluido polimérico que afetam o processo de eletrofiação são: a concentração da solução, viscosidade, tamanho molecular do polímero e outras características físico-químicas, condutividade e tensão superficial.

No caso das condições operacionais os principais ajustes que se podem introduzir são a voltagem aplicada, fluxo da solução, distância entre o coletor e a agulha e o tipo de coletor (ver Tabela I-2). Deve ter-se em conta também as condições ambientais tais como a temperatura e a humidade.

#### 1.3.2.4.1 Concentração

A produção de fibras por eletrospinning só é possível quando a solução polimérica usada está dentro de uma dada gama de concentrações. Quando a concentração está abaixo do valor mínimo e acima do máximo não é possível fazer fibras por eletrospinning. A partir da concentração mínima é formada uma mistura de contas e fibras e à medida que se vai aumentando a concentração da solução, a morfologia das contas muda de esférica para alongada. Quando a concentração da solução é a ideal uma fibra única e uniforme é continuamente formada. Acima do valor ideal as fibras começam a aumentar o diâmetro principalmente devido ao aumento da viscosidade (Figura I-13). Quando se usam concentrações muito elevadas a formação de fibras uniformes é impossibilitada pela incapacidade de manter um fluxo estável de solução na ponta da agulha, resultando na formação de fibras de pequenas dimensões e diâmetro elevado.<sup>52,82-84</sup>



**Figura I-13: Efeito da concentração de polímero no diâmetro de fibras de ácido polilático (PLLA).**<sup>84</sup>

#### *1.3.2.4.2 Massa molecular do polímero*

Na técnica de eletrofiação, existe uma inclinação para o uso de polímeros com elevada massa molecular pois estes garantem a viscosidade necessária para a formação de fibras. A massa molecular influencia propriedades reológicas e elétricas tais como viscosidade, tensão superficial, condutividade e capacidade dielétrica. Como regra, com polímeros de baixa massa molecular formam-se fibras com contas em vez de fibras uniformes, por outro lado, quando se usam polímeros de elevada massa molecular são formadas fibras com elevado diâmetro.<sup>83,85</sup>

Na secção 1.3.2.4.1, onde se discutiu a influência da concentração da solução polimérica, refere-se que não é possível fazer fibras a partir de soluções poliméricas com concentrações baixas. No entanto, Tan *et al*<sup>84</sup> obtiveram fibras uniformes por eletrofiação a partir de soluções poliméricas com baixas concentrações através do uso de um ácido poliláctico de elevada massa molecular. Tal foi possível devido ao efeito de entrelaçamento<sup>86</sup> das cadeias poliméricas que está relacionado com a massa molecular do polímero. Assim, mesmo quando a concentração é baixa, polímeros com elevada massa molecular são capazes de causar suficientes entrelaçamentos entre as cadeias do polímero para assegurar uma viscosidade apropriada para a produção de um jato uniforme durante a eletrofiação.

#### *1.3.2.4.3 Viscosidade*

A viscosidade de uma solução polimérica está intimamente ligada à concentração e à massa molecular do polímero usado.

Para soluções com uma viscosidade baixa o fator dominante que afeta a formação de fibras é a tensão superficial e, por norma, apenas contas ou fibras com contas são formadas. Quando se ultrapassa um valor mínimo de viscosidade obtêm-se fibras uniformes e contínuas; um aumento de viscosidade levará, posteriormente, a um aumento do diâmetro das fibras. Para valores elevados de viscosidade as soluções poliméricas apresentam

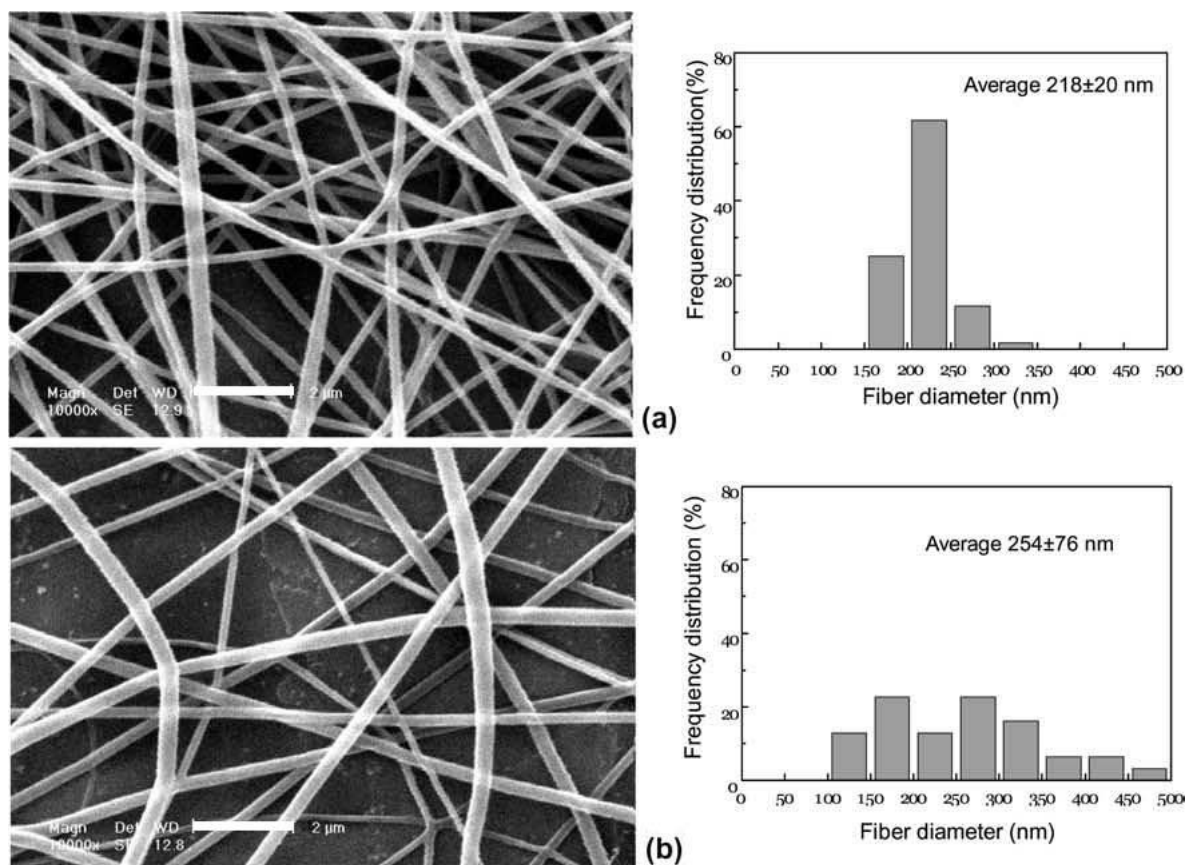
tempos de relaxação de tensões mais elevados, que podem impedir a quebra do jato ejetado durante o eletrofiação.<sup>50,82</sup>

#### *1.3.2.4.4 Tensão superficial*

As forças de coesão entre as moléculas de um líquido são as responsáveis pelo fenómeno físico apelidado de tensão superficial. À superfície do líquido estas forças de coesão atraem as moléculas superficiais para o interior do líquido. Assim, de maneira a reduzir estas forças superficiais o sistema tende naturalmente para a diminuição da área superficial. Portanto, a tensão superficial opõe-se ao estiramento da solução polimérica e à formação do filamento/jato; considerando todos os outros fatores constantes, o aumento da tensão superficial traduzir-se-à na formação de fibras de diâmetro mais elevado ou na formação de contas. Uma solução com tensão superficial baixa permite obter fibras com campos elétricos com intensidades mais baixas, mas nem sempre é possível usar soluções com tensões superficiais baixas.<sup>83,87-89</sup>

#### *1.3.2.4.5 Condutividade*

A condutividade da solução é determinada pelo tipo de polímero, pelo solvente e pela presença ou não de espécies iónicas condutoras. A relação entre a condutividade da solução e o diâmetro das fibras é inversa, isto é, aumentando a condutividade da solução obtêm-se fibras com menor diâmetro e diminuindo a condutividade aumenta o diâmetro das fibras (Figura I-14). Existe uma relação matemática entre a condutividade elétrica e o diâmetro das fibras que diz que o raio do jato varia inversamente com a raiz quadrada da condutividade da solução.<sup>52,83,87,90</sup>



**Figura I-14: Variação do tamanho de fibras de PVA com adição de NaCl: a) 0,05% b) 0,15%.**

**Adaptada da referência <sup>88</sup>.**

Abaixo de um limite inferior de condutividade não existirá suficiente elongação do jato (devido ao campo elétrico aplicado) para obter fibras uniformes e provavelmente formar-se-ão contas. Quando a condutividade atinge valores mais elevados, a zona de formação de fibras fica sujeita a maiores instabilidades originando fibras com uma distribuição de tamanhos mais alargada. A condutividade da solução pode ser ajustada através da adição de sais de maneira a produzir fibras sem contas e uniformes.<sup>88,90</sup>

#### 1.3.2.4.6 Tensão

A formação de fibra ocorre quando uma determinada tensão é alcançada, valor esse que induz a formação suficiente de cargas na solução e permite iniciar a formação do jato.



A forma como a tensão aplicada influencia o diâmetro das fibras formadas não é consensual e diferentes autores chegaram a conclusões distintas. Por exemplo Reneker e Chun<sup>62</sup> durante a eletrofiação de fibras de PEO não encontraram uma influência significativa da tensão no diâmetro das fibras. Outros autores defendem que aplicar tensões elevadas na solução polimérica induz uma maior ejeção de polímero o que leva a formação de fibras com maior diâmetro.<sup>88,91</sup>

Contudo, na maior parte dos casos, a aplicação de tensões mais elevadas implica a formação de fibras de menor diâmetro devido ao maior estiramento da solução polimérica por causa da aplicação de interações de Coloumb mais altas e a uma evaporação mais rápida do solvente.<sup>82,83</sup>

#### *1.3.2.4.7 Fluxo*

O fluxo da solução polimérica afeta a velocidade do jato e a taxa de transferência de material. Por isso, com um fluxo baixo, o solvente tem por norma mais tempo para evaporar antes de chegar ao coletor. Existe uma relação direta entre o fluxo e o diâmetro das fibras, mas a fluxos elevados a formação de contas pode acontecer porque as fibras não têm tempo de secar antes de chegar ao coletor.<sup>90</sup>

#### *1.3.2.4.8 Distância coletor-fieira*

É necessária uma distância mínima entre o coletor e a agulha para assegurar o tempo necessário para a evaporação do solvente e secar a fibra antes de chegar ao coletor. Em montagens que tenham o coletor colocado perto ou longe de mais, pode acontecer a formação de contas. A não evaporação completa do solvente leva muitas vezes a fibras que se fundem na malha final e a uma diminuição da porosidade do material obtido.

A morfologia das fibras pode ser influenciada pela distância coletor-agulha. Por exemplo, é possível alterar as fibras produzidas de redondas para achatadas reduzindo a distância coletor-agulha.<sup>92</sup> A distância também influencia o diâmetro das fibras sendo que Pham et

$\alpha$ <sup>89</sup>, para criar nanofibras de policaprolactona (PCL), obter fibras de menor diâmetro para distâncias mais curta.

Como já foi referido, um valor ótimo de distância entre o coletor e a agulha é importante para assegurar a evaporação do solvente e a obtenção de fibras de menor diâmetro, mas para a maior parte dos sistemas a variação da distância não tem um impacto tão significativo como os outros parâmetros experimentais.

## I.4 Referências

1. M. Elisabete Almeida Padinha. *Dicionário técnico de tintas e vernizes: Português, Inglês, Francês*. (Ministério da Indústria e Tecnologia. Instituto Nacional de Investigação Industrial, 1975).
2. Goodeve, C. F. & Kitchener, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 570–579 (1938).
3. Kennedy, D. R., Ritchie, M. & Mackenzie, J. The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 119–129 (1958).
4. McLintock, I. S. & Ritchie, M. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1007–1016 (1965).
5. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1148–1150 (1971).
6. Frank, S. N. & Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303–304 (1977).
7. Reiche, H., Dunn, W. W. & Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on Titanium dioxide and tungsten(VI) oxide powders. *J. Phys. Chem.* **83**, 2248–2251 (1979).
8. Yu, Q. L. & Brouwers, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study. *Appl. Catal. B Environ.* **92**, 454–461 (2009).
9. Yu, Q. L., Ballari, M. M. & Brouwers, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: Kinetic study. *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 58–65 (2010).
10. Mills, A., Davies, R. H. & Worsley, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417–425 (1993).
11. Obee, T. N. & Brown, R. T. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1223–1231 (1995).
12. Fujishima, A. & Rao, T. N. Interfacial photochemistry: fundamental and applications. *Pure Appl. Chem.* **70**, 2177–2187 (1998).
13. Sunada, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **156**, 227–233 (2003).
14. Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G. & Liu, J. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review. *J. Power Sources* **192**, 588–598 (2009).

15. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
16. Mo, S.-D. & Ching, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B* **51**, 13023–13032 (1995).
17. Zallen, R. & Moret, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. *Solid State Commun.* **137**, 154–157 (2006).
18. Hoffmann, M., Martin, S. & Choi, W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* **95**, 69–96 (1995).
19. Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E. & Batzill, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Sci. Rep.* **4**, 4043 (2014).
20. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
21. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
22. Tung, W. S. & Daoud, W. a. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. *J. Mater. Chem.* **21**, 7858 (2011).
23. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
24. Fujishima, A. & Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 750–760 (2006).
25. Quan, X., Zhao, Q., Tan, H., Sang, X., Wang, F. & Dai, Y. Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol–gel process. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 90–98 (2009).
26. Zhao, Z. & Liu, Q. Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> from density functional theory calculations. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 085417 (2008).
27. Zhang, H., Li, Z., Liu, L., Wang, C., Wei, Y. & MacDiarmid, A. G. Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-doped rutile TiO<sub>2</sub> nanofiber mats for high-speed and anti-fogged humidity sensors. *Talanta* **79**, 953–8 (2009).
28. Rampaul, A., Parkin, I. P., O'Neill, S. A., DeSouza, J., Mills, A. & Elliott, N. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts. *Polyhedron* **22**, 35–44 (2003).
29. Wang, K.-P. & Teng, H. Zinc-doping in TiO<sub>2</sub> films to enhance electron transport in dye-sensitized solar cells under low-intensity illumination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9489–96 (2009).
30. Xu, M., Da, P., Wu, H., Zhao, D. & Zheng, G. Controlled Sn-Doping in TiO<sub>2</sub> Nanowire

- Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Conversion. *Nano Lett.* **12**, 1503–8 (2012).
31. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **293**, 269–71 (2001).
  32. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. & Sugihara, S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B Environ.* **42**, 403–409 (2003).
  33. Irie, H., Watanabe, Y. & Hashimoto, K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  Powders. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483–5486 (2003).
  34. Zhao, Z. & Liu, Q. Designed Highly Effective Photocatalyst of Anatase  $\text{TiO}_2$  Codoped with Nitrogen and Vanadium Under Visible-light Irradiation Using First-principles. *Catal. Letters* **124**, 111–117 (2008).
  35. Anpo, M. & Takeuchi, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. in *Journal of Catalysis* **216**, 505–516 (2003).
  36. Otaka, H., Kira, M., Yano, K., Ito, S., Mitekura, H., Kawata, T. & Matsui, F. Multi-colored dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **164**, 67–73 (2004).
  37. Cacciotti, I., Bianco, A., Pezzotti, G. & Gusmano, G. Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers. *Chem. Eng. J.* **166**, 751–764 (2011).
  38. Zaleska, A. Doped- $\text{TiO}_2$ : A Review. *Recent Patents Eng.* **2**, 157–164 (2008).
  39. Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y. & Wang, Y. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous  $\text{TiO}_2$ . *J. Solid State Chem.* **177**, 3490–3498 (2004).
  40. Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z. & Ahmad, M. Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive  $\text{La/TiO}_2$ -graphene composites. *Appl. Surf. Sci.* **263**, 254–259 (2012).
  41. Jia, C. W., Zhao, J. G., Duan, H. G. & Xie, E. Q. Visible photoluminescence from  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nanofibres by electrospinning. *Mater. Lett.* **61**, 4389–4392 (2007).
  42. Feng, X., Yang, L., Zhang, N. & Liu, Y. A facile one-pot hydrothermal method to prepare europium-doped titania hollow phosphors and their sensitized luminescence properties. *J. Alloys Compd.* **506**, 728–733 (2010).
  43. Chen, D., Zhu, Q., Lv, Z., Deng, X., Zhou, F. & Deng, Y. Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3129–3134 (2012).
  44. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. The advancements in sol-gel method of doped- $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **375**, 1–11 (2010).

45. Borlaf, M., Colomer, M. T., Moreno, R. & de Andrés, A. Structural and Photoluminescence Study of  $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$  Xerogels as a Function of the Temperature Using Optical Techniques. *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 338–345 (2015).
46. Morton, W. J. Method of Dispersing Fluids. 1–4 (1902).
47. Zeleny, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Phys. Rev.* **3**, 69–91 (1914).
48. Taylor, G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* **280**, 383–397 (1964).
49. Taylor, G. Electrically Driven Jets. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **313**, 453–475 (1969).
50. Doshi, J. & Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **35**, 151–160 (1995).
51. Ramakrishna, S., Jose, R., Archana, P. S., Nair, a. S., Balamurugan, R., Venugopal, J. & Teo, W. E. Science and engineering of electrospun nanofibers for advances in clean energy, water filtration, and regenerative medicine. *J. Mater. Sci.* **45**, 6283–6312 (2010).
52. Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
53. Fang, J., Niu, H., Lin, T. & Wang, X. Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Sci. Bull.* **53**, 2265–2286 (2008).
54. Panthi, G., Park, M., Kim, H.-Y. & Park, S.-J. Electrospun polymeric nanofibers encapsulated with nanostructured materials and their applications: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **24**, 1–13 (2015).
55. Persano, L., Camposeo, A. & Pisignano, D. Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics. *Prog. Polym. Sci.* **43**, 48–95 (2014).
56. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
57. Rayleigh, L. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.* **s1-10**, 4–13 (1878).
58. Dalton, P. D., Grafahrend, D., Klinkhammer, K., Klee, D. & Möller, M. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations. *Polymer* **48**, 6823–6833 (2007).
59. Rutledge, G. C. & Fridrikh, S. V. Formation of fibers by electrospinning. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 1384–91 (2007).
60. Kessick, R. The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes. *Polymer* **45**, 2981–2984 (2004).
61. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. & Brenner, M. P. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Phys. Fluids* **13**, 2201 (2001).

62. Reneker, D. H. & Chun, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **7**, 216–223 (1996).
63. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. & Rutledge, G. C. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1149 (2001).
64. Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H. & Koombhongse, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J. Appl. Phys.* **87**, 4531 (2000).
65. Yarin, a. L., Koombhongse, S. & Reneker, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* **90**, 4836 (2001).
66. Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M. & Rutledge, G. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **42**, 09955–09967 (2001).
67. Theron, S. a., Yarin, A. L., Zussman, E. & Kroll, E. Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer* **46**, 2889–2899 (2005).
68. Varesano, A., Carletto, R. a. & Mazzuchetti, G. Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process. *J. Mater. Process. Technol.* **209**, 5178–5185 (2009).
69. Srivastava, Y., Marquez, M. & Thorsen, T. Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds. *J. Appl. Polym. Sci.* **106**, 3171–3178 (2007).
70. Dosunmu, O. O., Chase, G. G., Kataphinan, W. & Reneker, D. H. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology* **17**, 1123–7 (2006).
71. Wang, M., Yu, J. H., Kaplan, D. L. & Rutledge, G. C. Production of Submicron Diameter Silk Fibers under Benign Processing Conditions by Two-Fluid Electrospinning. *Macromolecules* **39**, 1102–1107 (2006).
72. Li, D. & Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* **4**, 933–938 (2004).
73. Lin, T., Wang, H. & Wang, X. Self-Crimping Bicomponent Nanofibers Electrospun from Polyacrylonitrile and Elastomeric Polyurethane. *Adv. Mater.* **17**, 2699–2703 (2005).
74. Liu, H. & Hsieh, Y.-L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 2119–2129 (2002).
75. Wang, X., Um, I., Fang, D., Okamoto, A., Hsiao, B. & Chu, B. Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments. *Polymer* **46**, 4853–4867 (2005).
76. Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T. S., Xiang, R.-Z., Chang, C.-C. & Fann, W.-S. Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1222 (2004).

77. Li, D., Wang, Y. & Xia, Y. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Adv. Mater.* **16**, 361–366 (2004).
78. Teo, W. E., Kotaki, M., Mo, X. M. & Ramakrishna, S. Porous tubular structures with controlled fibre orientation using a modified electrospinning method. *Nanotechnology* **16**, 918–924 (2005).
79. Xu, C. Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials* **25**, 877–886 (2004).
80. Smit, E., Buttner, U. & Sanderson, R. Continuous yarns from electrospun fibers. *Polymer* **46**, 2419–2423 (2005).
81. Teo, W. E. & Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **17**, R89–R106 (2006).
82. Deitzel, J. ., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Beck Tan, N. . The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **42**, 261–272 (2001).
83. Haghi, A. K. & Akbari, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Nanotechnology* **1834**, 1830–1834 (2007).
84. Tan, S.-H., Inai, R., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer* **46**, 6128–6134 (2005).
85. Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E. & Wilkes, G. L. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* **46**, 4799–4810 (2005).
86. McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H. & Long, T. E. Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. *Macromolecules* **37**, 1760–1767 (2004).
87. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **40**, 4585–4592 (1999).
88. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. & Sheng, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Eur. Polym. J.* **41**, 423–432 (2005).
89. Pham, Q. P., Sharma, U. & Mikos, A. G. Electrospun poly(epsilon-caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. *Biomacromolecules* **7**, 2796–805 (2006).
90. Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S. & Hsiao, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **43**, 4403–4412 (2002).
91. Demir, M., Yilgor, I. & Yilgor, E. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* **43**, 3303–3309 (2002).



92. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. & Martin, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* **40**, 7397–7407 (1999).



## II Síntese e caracterização de partículas de $\text{TiO}_2$ simples e compósitas

---

Neste capítulo aborda-se a preparação de partículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), efetuada com o intuito de testar o sistema (alcóxido de titânio, nitrato de európio e nanoestruturas de carbono (NCs)) que iria ser usado para a preparação das fibras compósitas por eletrofiação.

Primeiro, prepararam-se partículas de  $\text{TiO}_2$  com e sem NCs recorrendo ao método sol-gel, evoluindo de seguida para um método sol-gel hidrotermal que permitiu criar não só nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mas também nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com európio e os respetivos compósitos com NCs.

# Índice

<b>I</b>	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> SIMPLES E COMPÓSITAS.....</b>	<b>37</b>
I.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> PELO MÉTODO DE SOL-GEL.....	39
I.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
I.2.1	<i>Materiais</i> .....	41
I.2.2	<i>Funcionalização dos CNTs</i> .....	42
I.2.3	<i>Obtenção do GO</i> .....	42
I.2.4	<i>Preparação de partículas de TiO<sub>2</sub></i> .....	43
I.2.4.1	Síntese de TiO <sub>2</sub> com e sem NCs pelo método sol-gel.....	43
I.2.4.2	Síntese de TiO <sub>2</sub> na presença de európio e de óxido de grafeno por via hidrotermal .....	46
I.2.5	<i>Caracterização das partículas</i> .....	47
I.2.5.1	Morfologia e tamanho .....	47
I.2.5.2	Análise térmica.....	47
I.2.5.3	Difração de raios X (DRX) .....	48
I.2.5.4	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	48
I.2.5.5	Espectroscopia de infravermelho .....	48
I.2.5.6	Espectroscopia de Raman .....	49
I.2.5.7	Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X (XPS) .....	49
I.2.5.8	Ensaio fotocatalítico .....	49
I.3	RESULTADOS.....	50
I.3.1	<i>Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas com e sem NCs pelo método sol-gel. ....</i>	<i>50</i>
I.3.2	<i>Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas na presença de európio e de GO por via hidrotermal</i> .....	<i>55</i>
I.3.3	<i>Fotocatálise</i> .....	<i>70</i>
I.4	CONCLUSÕES .....	73
I.5	REFERÊNCIAS .....	75

## II.1 Breve revisão bibliográfica sobre a síntese de partículas de TiO<sub>2</sub> pelo método de sol-gel

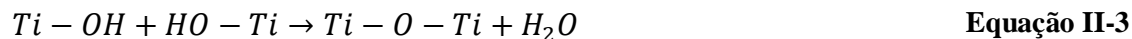
Partículas micro- ou nano-estruturadas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) estão entre os materiais mais estudados e usados na área da fotocatalise. Estas partículas podem apresentar morfologias distintas (por exemplo: esférica<sup>1</sup>, esférica oca<sup>2</sup>, esférica mesoporosa<sup>3</sup>, *flower-like*<sup>4</sup>) e têm em comum poros com tamanho e volume grandes e uma elevada área superficial específica. Estas propriedades permitem que estes materiais tenham uma área superficial considerável que se traduz numa elevada taxa de transferência de massa na adsorção de poluentes orgânicos.<sup>5</sup> Globalmente, estas características resultam numa melhoria da capacidade fotocatalítica, justamente porque as reações fotocatalíticas são essencialmente reações químicas que se processam à superfície do fotocatalisador.<sup>1,3,4,6-8</sup> Um benefício adicional que surge da intrincada morfologia de algumas destas partículas é a maior capacidade de coletar luz, uma vez que parte da luz que não é absorvida é conduzida por reflexão para o interior das partículas.<sup>3</sup> A sua capacidade de absorver luz faz com que sejam bons candidatos não só para o uso em fotocatalise, mas também para o uso em *Dye-sensitized solar cells* (DSSCs).<sup>2,9</sup>

Existem inúmeros métodos de preparação de partículas de TiO<sub>2</sub>, sendo um dos mais utilizados o método de sol-gel que permite preparar materiais cerâmicos e vidros partindo dos seus precursores moleculares.<sup>10</sup> A rede de óxido é obtida através de reações de polimerização inorgânica sendo que, de acordo com as condições químicas usadas, é possível sintetizar estruturas muito diferentes: géis, filmes, partículas coloidais ou precipitadas, permitindo o controlo da distribuição de tamanhos e da morfologia.<sup>11,12</sup> O produto resultante é fortemente afetado pela cinética da hidrólise e das reações de condensação do precursor alcóxido, que são afetados por parâmetros experimentais tais como o tipo de grupos alcóxidos, a relação água/alcóxido e o pH da solução<sup>13,14</sup>

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e na condensação de precursores moleculares. Estas reações têm sido extensivamente estudadas no caso da sílica<sup>11</sup> existindo

muito menos dados disponíveis para os precursores de óxidos de metais de transição. Os precursores mais versáteis para a síntese de sol-gel de óxidos de metais de transição são, sem dúvida, os alcóxidos de metais que são muito reativos com reagentes nucleófilos, tais como a água. Esta reatividade química elevada é devida à menor eletronegatividade do metal quando comparada com a do silício, e à capacidade do átomo de metal de exibir vários estados de coordenação, resultando num aumento dos estados de coordenação que ocorrem espontaneamente quando o alcóxido de metal reage com a água.<sup>12,15</sup>

Na síntese de materiais de titânio pelo método de sol-gel com recurso a alcóxidos de titânio, a reação química característica é caracterizada por uma reação de hidrólise (Equação II-1) seguida de reações de policondensação (Equação II-2 e Equação II-3) levando à formação de uma ampla rede inorgânica.<sup>12</sup>



Após o início da reação, nucleação, são formados aglomerados de titânio (polioxoalcóxidos) que servem como blocos de construção primários das futuras partículas ou géis.<sup>16-18</sup> O tamanho (numero de átomos de titânio) destes blocos primários está intimamente associado ao tipo de alcóxido usado. Por sua vez o pH influencia o crescimento dos aglomerados e a morfologia final, pH ácido (pH=3) induz a criação de aglomerados de partículas maiores e não porosas enquanto pH neutro ou básico (pH=10) produz aglomerados de partículas menores com micro porosidade.<sup>14</sup>

A preparação de TiO<sub>2</sub> dopado com iões terras raras pode ser feita com recurso a métodos de co-precipitação<sup>19</sup>, pulverização catódica<sup>20</sup> e, o mais usado, o método sol-gel<sup>10,21-25</sup>. Quan *et al*<sup>19</sup> determinaram que o método sol-gel produz materiais com carbono residual na superfície e esse carbono pode ser responsável pela diminuição da atividade fotocatalítica dos materiais dopados preparados por este método em relação aos mesmos materiais

preparados por co-precipitação. No entanto, a associação de sol-gel com recurso a um processo hidrotermal/solvotermal permite a criação fácil e rápida, não só de TiO<sub>2</sub><sup>3,26</sup>, mas também de TiO<sub>2</sub> dopado<sup>27,28</sup> e os respetivos compósitos de grafeno, GO, C e CNT<sup>29–33</sup>.

A associação de TiO<sub>2</sub> e NCs tem permitido aumentar a capacidade fotocatalítica destes materiais. Zhang *et al*<sup>34</sup> obtiveram nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>-GO, juntando TiO<sub>2</sub> comercial (P25, Degussa) e GO (obtido por exfoliação química) através de método hidrotermal. Ao usarem estes compósitos para fotodegradar azul-de-metileno sob radiação ultravioleta, concluíram que a adição de GO melhorou a capacidade de fotodegradação do TiO<sub>2</sub> devido ao aumento da capacidade de adsorção do corante, ao aumento da capacidade de absorção de radiação e à prevenção da recombinação do par eletrão-lacuna. Por sua vez Xu *et al*<sup>35</sup> doparam TiO<sub>2</sub> com lantanídeos através da técnica de sol-gel e usaram estes materiais para fotodegradar iões nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Estes autores observaram que a inclusão dos lantanídeos promove a atividade fotocatalítica através do aumento da capacidade de adsorção do TiO<sub>2</sub> e pelo aumento da capacidade de absorção de luz do TiO<sub>2</sub>.

## II.2 Materiais e métodos

### II.2.1 Materiais

Os reagentes usados para a preparação dos materiais referidos neste capítulo foram: butóxido de titânio (IV), nitrato de európio (III) pentahidratado, ácido acético glacial (99,8%), ácido nítrico (>65%), ácido fosfórico (85%), peróxido de hidrogénio (30%) e flocos de grafite, todos eles adquiridos à Sigma Aldrich. O etanol absoluto foi adquirido à AppliedChem. Os ácido clorídrico (37%) e ácido sulfúrico (95%) foram adquiridos à Fisher Chemicals. O permanganato de potássio foi adquirido a Panreac. Os nanotubos de carbono foram adquiridos à Nanocyl. Todos estes químicos são de grau analítico e foram usados sem purificação adicional.

### **II.2.2 Funcionalização dos CNTs**

Os CNTs foram funcionalizados com grupos carboxílicos (–COOH) por oxidação segundo o método descrito por Ramanathan<sup>36</sup>. A 1g de nanotubos foi adicionada 400 mL de uma mistura 3:1 de ácido sulfúrico e ácido nítrico. Esta mistura foi tratada durante 3h a 40°C num banho de ultrassons de modo a introduzir os grupos carboxilos na superfície dos nanotubos de carbono.<sup>37</sup> Após tratamento com ultrassons foi adicionado 200 mL de água destilada sendo que a mistura posteriormente filtrada e lavada sucessivamente com água destilada até não ter resíduos de ácido.

O motivo desta funcionalização é o de facilitar a dispersão dos nanotubos em meios hidrofílicos. Além disso, a funcionalização com grupos carboxílicos poderá constituir uma vantagem para estabelecer possíveis ligações ao dióxido de titânio. De referir ainda, que ao funcionalizar os CNTs com estes grupos, estamos a tornar a sua superfície um pouco mais similar à superfície do GO, embora o grau de funcionalização normalmente conseguido no caso dos CNTs seja inferior. Estudos desenvolvidos pelo nosso grupo<sup>38</sup> concluíram que a percentagem total de grupos contendo oxigénio à superfície dos CNTs funcionalizados é de aproximadamente 14%, sendo que o GO apresenta aproximadamente 48,5%.

### **II.2.3 Obtenção do GO**

O GO usado foi obtido por exfoliação de flocos de grafite. O método seguido para a exfoliação da grafite e obtenção do GO foi desenvolvido por Marcano<sup>39</sup>, no qual descobriram que excluindo o NaNO<sub>3</sub>, aumentando a quantidade de KMnO<sub>4</sub> e realizando a reação com uma mistura 9: 1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> melhora a eficiência do processo de oxidação em relação ao tradicional método de Hummer's<sup>40</sup>. Inicialmente são misturados 3 g de grafite com 18 g de KMnO<sub>4</sub>, a esta mistura foi adicionada uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (360:40 mL) mantendo agitação moderada. Seguidamente a mistura foi aquecida a 50 °C



durante 12 h com agitação constante. Posteriormente a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e de seguida adicionada a aproximadamente 400 mL de gelo com 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). A suspensão resultante foi depois lavada intensivamente por filtração, primeiro com uma solução diluída de HCl (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) e depois com água destilada até pH da água de lavagem superior a 6. Entre filtrações, ressuspende-se o filtrado em água destilada. No final a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm para remover vestígios de grafite não exfoliada. O GO obtido foi armazenado em solução aquosa, com uma concentração de 4 mg/mL. O GO foi seco por liofilização quando foi necessário usar.

## **II.2.4 Preparação de partículas de TiO<sub>2</sub>**

Utilizaram-se dois métodos distintos para a preparação das partículas de TiO<sub>2</sub> dopado com NCs e com lantanídeos. O primeiro método (§II.2.4.1) usando a solução prevista (butóxido de titânio (TNB) dissolvido em etanol, com adição de ácido acético para promover a gelificação) para a eletrofiliação, com e sem NCs, e o segundo método (§II.2.4.2) foi escolhido para potenciar a dopagem com lantanídeos.

### **II.2.4.1 Síntese de TiO<sub>2</sub> com e sem NCs pelo método sol-gel**

Este método consistiu na síntese de partículas de TiO<sub>2</sub> produzidas por sol-gel na presença de NCs, sendo estas nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxilo (CNTs) e óxido de grafeno (GO).

O sistema escolhido para preparar os materiais de dióxido de titânio baseou-se na utilização de um alcóxido de titânio como precursor de sol-gel. O precursor escolhido foi o butóxido de titânio (TNB) que devido à sua estabilidade<sup>12</sup> permite dispersar as NCs antes do alcóxido começar a hidrolisar. Procurou-se otimizar o método de síntese, nomeadamente, a velocidade de reação e a dispersão das NCs (CNTs e GO), com o intuito

de ter uma suspensão estável, isto é, uma suspensão na qual as partículas se mantivessem em suspensão durante o intervalo de tempo necessário para a eletrofiação (cerca de 2 horas) que pudesse ser usada para produzir, mais tarde, fibras por eletrofiação (§III.2.2.1 e §III.2.2.2).

Nesta primeira abordagem, os vários componentes da solução foram adicionados de acordo com o seguinte procedimento (as quantidades de cada um dos reagentes usada em cada síntese são descritas de seguida na Tabela II-1):

1. Etanol, TNB e ácido acético foram sequencialmente adicionados a um balão de fundo redondo;
2. A mistura foi efetuada com recurso a um agitador magnético;
3. Em algumas sínteses foi adicionada água;
4. Em algumas sínteses foi adicionado CNTs e GO dispersos em etanol ou água;
5. A mistura reacional foi deixada em agitação durante 24 h (as amostras sem adição de água necessitaram de 72 h);
6. O produto resultante foi filtrado e lavado com água e etanol;
7. A secagem foi feita a 70 °C numa estufa durante 24 h;
8. Seguiu-se a calcinação ao ar, a 500 °C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto.

Na Tabela II-1 estão esquematizadas as quantidades dos vários reagentes usados na preparação das partículas de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela II-1: Síntese de TiO<sub>2</sub> com e sem NCs pelo método sol-gel.**

Amostra	Etanol (mL)	TNB (mL)	Ácido acético (mL)	NCs		Água (mL)
				Tipo / solvente	Concentração final na suspensão (g/mL)	
1	1	0,5	1	CNT / etanol	1mL(1 g/mL)	-
2	2	1	2	CNT / etanol	1mL (1 g/mL)	1
3	2	1	2	CNT/ etanol	1mL (1 g/mL)	-
4	2	1	1	-	-	-
5	2	1	1	-	-	1
6	2	1	1	CNT / água	1mL (0,02 g/mL)	-
7	2	1	1	GO / água	1mL (0,02 g/mL)	-
8	2	1	1	CNT / água	1mL (1 g/mL)	-
9	2	1	1	GO / água	1mL (1 g/mL)	-
10	10	5	5	-	-	5
11	10	5	5	CNT / água	5mL (1 g/mL)	-
12	10	5	5	GO / água	5mL (1 g/mL)	-

Nas primeiras amostras, em que foram adicionados CNTs dispersos em etanol, surgiram dois problemas. Primeiro, a fraca dispersão dos CNTs funcionalizados com grupos carboxílicos em etanol<sup>41</sup> torna difícil obter uma solução homogênea. Segundo, nos sistemas em que não existe adição de água, a hidrólise do butóxido de titânio ocorre à custa de água libertada através de reações entre o alcóxido e o catalisador (ácido acético)<sup>12,42,43</sup>, sendo estas reações consideravelmente lentas; a adição, em excesso, de água permite aumentar significativamente a velocidade.<sup>14</sup>

Descartando a adição das NCs dispersas em etanol, optou-se por dispersar as NCs em água, eliminando assim a necessidade de adicionar mais água ao sistema, tendo-se obtido com sucesso compósitos de TiO<sub>2</sub>/NCs. De seguida prepararam-se novas amostras tentando um *scale-up* do método, tendo-se para isso aumentado em cinco vezes a quantidade dos reagentes (amostras 10 a 12) de maneira a obter maior quantidade de amostras para as várias técnicas de caracterização apresentadas na secção II.3.1.

#### **II.2.4.2 Síntese de TiO<sub>2</sub> na presença de európio e de óxido de grafeno por via hidrotermal**

Este segundo método surgiu da necessidade de ter um método prático e simples que permitisse não só produzir partículas de TiO<sub>2</sub>, mas também permitisse introduzir iões de terras raras e a criação de compósitos dessas partículas com NCs.

Optou-se por adaptar o método hidrotermal desenvolvido por Khalid *et al*<sup>44,45</sup> que no caso dos compósitos é constituído por duas etapas hidrotermais distintas.

Neste método as partículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> sintetizado na presença de lantanídeo (TiO<sub>2</sub>:Eu) são preparadas primeiro (etapas 1 a 7). Os compósitos com óxido de grafeno são preparados usando as partículas previamente preparadas (etapas 8 a 13).

Preparação de partículas de TiO<sub>2</sub> na presença de ião lantanídeo:

1. 1,87 mL de TNB são dissolvidos em 10 mL de etanol absoluto;
2. Adição gota a gota de 5 mL de H<sub>2</sub>O acidificada a pH 3.0 (HCl), com agitação vigorosa;
3. Adição de 63,47 mg de nitrato de európio;
4. Agitação magnética durante 30 min;
5. A solução é colocada num autoclave, a 180 °C durante 6h;
6. A amostra é lavada com H<sub>2</sub>O e etanol;
7. Por fim a amostra é liofilizada.

Foram preparadas amostras sem adição de lantanídeo para comparação posterior.

Preparação dos compósitos com GO contendo as amostras preparadas pelo método descrito anteriormente:

8. Dispersão do GO em 10 mL de água;
9. Adição de 5 mL de etanol;
10. Banho de ultrassons durante 3 horas;
11. Adição das partículas de TiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> com Ln e agitação durante 2h;
12. A solução é colocada num autoclave, a 120°C durante 2h;
13. Por fim a amostra é liofilizada.

Por este método, prepararam-se partículas puras de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> preparado na presença de európio e os respetivos compósitos com GO. A amostra TiO<sub>2</sub>:Eu é produzida na presença de nitrato de európio com uma relação molar entre Ti e Eu de 3%, considerada a dopagem ideal para obter uma intensidade máxima de luminescência<sup>46</sup>. Com estas condições espera-se observar melhor a influência do GO na recombinação intraiônica. Por sua vez os compósitos são preparados com 10% de GO em relação à massa do catalisador.

## **II.2.5 Caracterização das partículas**

### **II.2.5.1 Morfologia e tamanho**

A morfologia e tamanho das partículas de TiO<sub>2</sub> foram determinados através de um microscópio eletrónico de varrimento (*SEM – sigla do Inglês Scanning Electron Microscopy*) de alta resolução Hitashi SU-70. As amostras foram sujeitas a uma deposição de carbono através de um evaporador de carbono Emitech K950X. A micro análise foi efetuada através de um sistema de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) Bruker Quantax 400. O tamanho das partículas foi medido através do programa ImageJ<sup>47</sup>, foram feitas 50 medições aleatórias e o resultado é apresentado como média aritmética ± desvio padrão.

### **II.2.5.2 Análise térmica**

As análises térmicas das partículas foram efetuadas num equipamento TGA-50 Shimadzu. Foram feitas em cadinhos de platina sem tampa, ao ar e com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A gama de temperaturas analisadas foi desde a temperatura ambiente até aos 800 °C.

### II.2.5.3 Difração de raios X (DRX)

A cristalinidade das amostras foi analisada através de um Difratorômetro Shimadzu XRD-7000 (Radiação CuK<sub>α</sub>, a 40 kV e 40 mA). Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente, entre  $10 \leq 2\theta \leq 80$  com passos de 0,02° e 2s por passo.

### II.2.5.4 Espectroscopia ultravioleta-visível

Os espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) foram obtidos num equipamento JASCO V-560 com uma esfera Integradora JASCO ISV-469. Os espectros foram adquiridos em refletância (R).

A energia da banda proibida foi estimada através da construção do gráfico  $[F(R) E]^{1/2}$  vs E onde F(R) é calculado pela equação de *Kubelka–Munk* :

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Equação II-4}$$

onde  $R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{BaSO_4}}$ .

E **E** corresponde à energia dos fótons, expressa de acordo com Planck por **E**= **h v**, onde **h** é a constante de Planck e **v** a frequência da onda expressa por **c/λ** (**c** é a velocidade da luz e **λ** o comprimento de onda).

### II.2.5.5 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num equipamento FTIR Mattson Galaxy series 7000. A aquisição dos espectros foi feita em pastilhas de KBr, com 125 varrimentos e uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> entre os 4000 cm<sup>-1</sup> e os 350 cm<sup>-1</sup>.

#### **II.2.5.6 Espectroscopia de Raman**

A análise de Raman foi efetuada num espectralímetro Jobin Yvon's (Horiba) HR800. Um microscópio com uma objetiva x50 foi usado para focar a radiação de excitação (laser de 532 nm, Ventus-LP-50085) nas amostras. A potência e o tempo de aquisição de ~20 mW durante 10s.

#### **II.2.5.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X (XPS)**

Os espectros foram adquiridos com um espectralímetro Kratos Axis Ultra DLD usando uma fonte monocromática Al K $\alpha$  operada a 150 W. O espectro geral foi obtido com uma energia de 160 eV e de 20 eV para os espectros de individuais. O potencial de superfície foi estabilizado pelo sistema de neutralização de carga do espectralímetro. A escala da energia de ligação foi calibrada através da linha de referência C 1s, a 285,0, pertencente a carbonos alifáticos.

#### **II.2.5.8 Ensaio fotocatalíticos**

Os ensaios fotocatalíticos foram efetuados em copos de quartzo de 200 mL, cobertos por plástico transparente à radiação usada. Os copos foram colocados num simulador solar Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra., Italia), equipado com uma lâmpada de Xenon de 1500 W. A uniformidade da irradiação é providenciada pelo formato parabólico da câmara de reflexão e a irradiação foi mantida constante a 55 W m<sup>-2</sup> (290-400 nm) que corresponde a 550 W m<sup>-2</sup> no espectro solar total.<sup>48,49</sup>

Foi seguido o seguinte protocolo:

- A 100 mL de solução de alaranjado de metilo (MO) com uma concentração de 10 mg/L foi adicionada 5 mg de amostra;
- A solução foi colocada dentro da solarbox, com agitação magnética permanente;
- Durante as primeiras 2 h a amostra permaneceu no escuro (sem ligar a solarbox) para determinar a capacidade da amostra de adsorver o corante;

- Durante o ensaio, 4 mL de solução foram retirados nos seguintes intervalos de tempo: 15, 30, 60, 90, 150, 210, 270, 330 e 390 minutos;
- A solução retirada foi filtrada num filtro de seringa de 0,22 µm antes de ser analisada no UV-Vis.

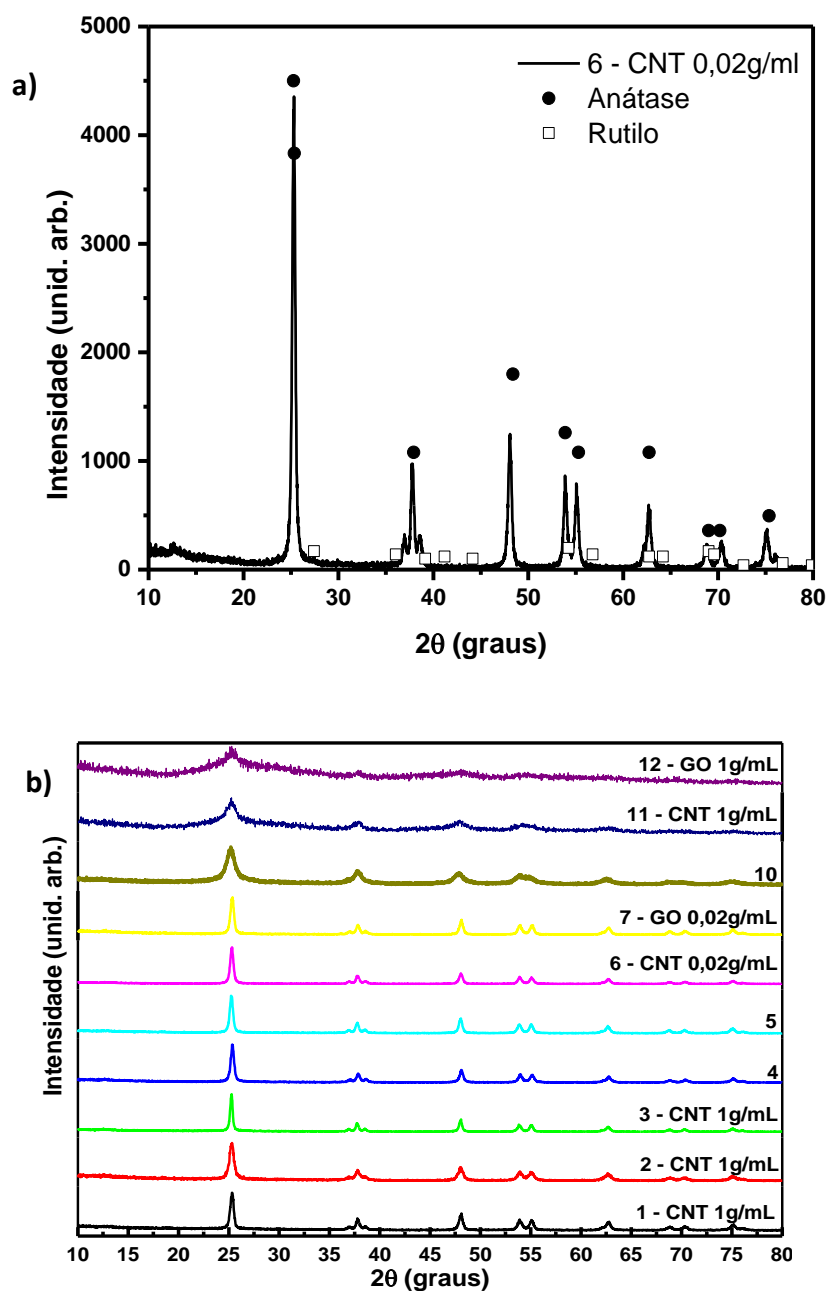
Este protocolo foi adaptado dos trabalhos de *Hamadani et al*<sup>50</sup>, *Rong et al*<sup>51</sup> e *Ren et al*<sup>52</sup>.

## II.3 Resultados

### II.3.1 Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas com e sem NCs pelo método sol-gel.

Após a calcinação as amostras foram analisadas por DRX (Figura II-1). Na Figura II-1(a), onde se apresenta a título exemplificativo o difratograma da amostra 6, pode observar-se que a fase cristalina formada em todas as amostras analisadas corresponde à anátase (JCPDS-21-1272). Os máximos de difração representados nos difratogramas correspondem aos planos cristalinos (101), (004), (200), [(105), (211)], (204), [(116), (220)], e (215).<sup>53,54</sup> A outra fase que se poderia formar a estas temperaturas<sup>55</sup> é a fase de rutilo, que a estar presente se encontrará apenas em quantidades vestigiais. Este método produziu sempre amostras cristalinas, sendo que a cristalinidade das amostras diminuiu consideravelmente nas amostras preparadas com maior quantidade de reagentes e em especial para aquelas que têm adição de NCs (amostra 11 e 12).



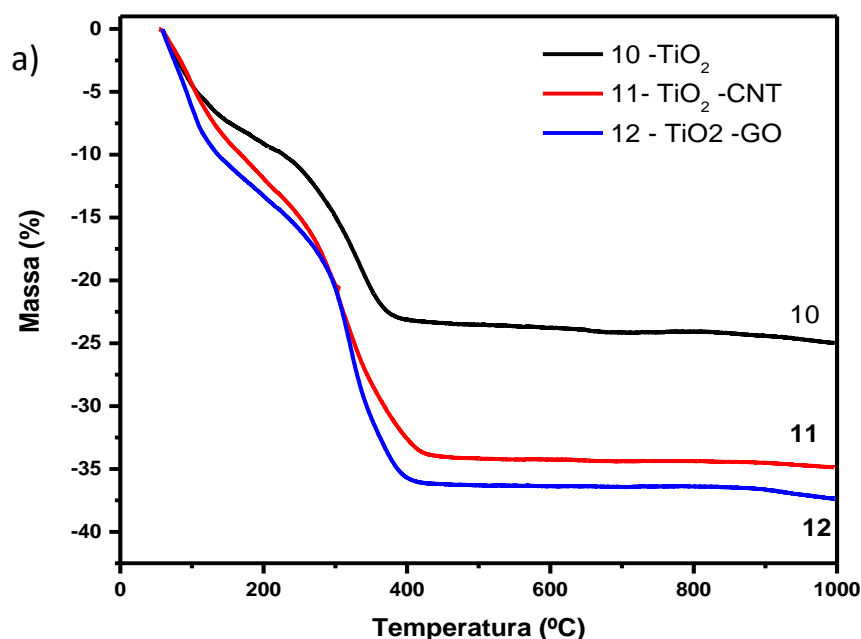


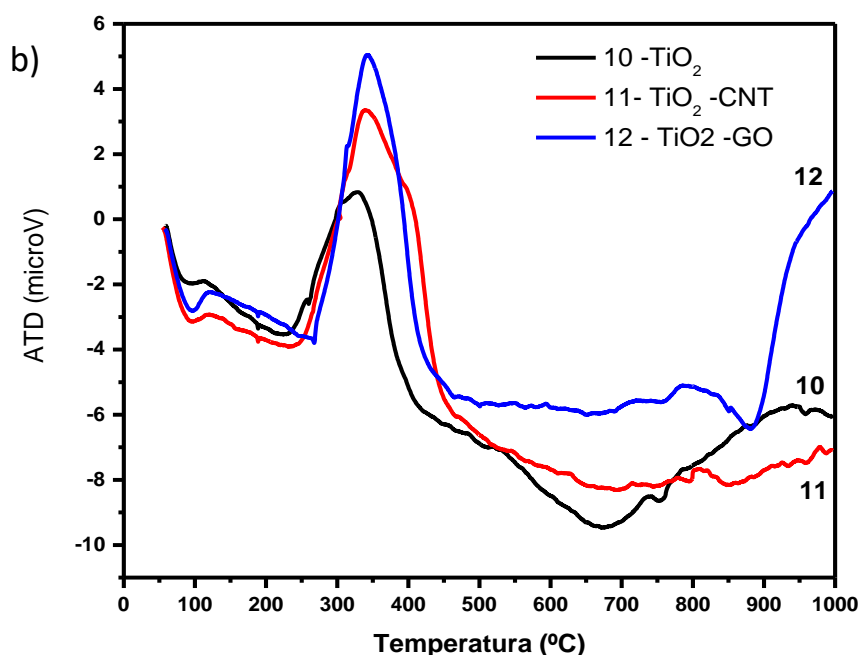
**Figura II-1: Difratomogramas de raios X das amostras preparadas pelo método 1. Em a) apresenta-se uma visão mais pormenorizada do difratograma da amostra 6 que é representativa dos restantes apresentados em b).**

Para a análise termogravimétrica foram seleccionadas as amostras 10, 11 e 12 (amostras feitas em maior quantidade), antes da calcinação. Na Figura II-2(a) podemos observar que a amostra 10, preparada sem adição de NCs, perde cerca de 25% da sua massa durante o

ensaio. Como esperado as amostras 11 (com adição de CNTs) e 12 (com adição de GO) perdem mais massa, 35 e 37% respectivamente. Essa perda estará associada à presença das NCs adicionadas e provavelmente à maior presença de água nestas amostras. A presença da água associada a nanoestruturas de carbono foi também detetada por Zhang *et al*<sup>56</sup>.

Comuns a todas as amostras são as 3 zonas distintas nas curvas da Tg. A primeira vai até aos 140 °C onde o etanol e água adsorvidos são libertados. É visível que as amostras com NCs libertam uma quantidade de água ligeiramente maior, por exemplo, a 140°C as amostras 10, 11, 12 perdem respectivamente 7%, 8% e 10%. A zona seguinte, entre os 140°C e os 280°C, corresponde à saída da água fisicamente ligada e de compostos orgânicos resultantes da decomposição dos precursores. A partir dos 280°C e até aos 440°C observa-se a degradação dos restantes compostos orgânicos ainda presentes nas amostras e a destruição da estrutura das NCs.

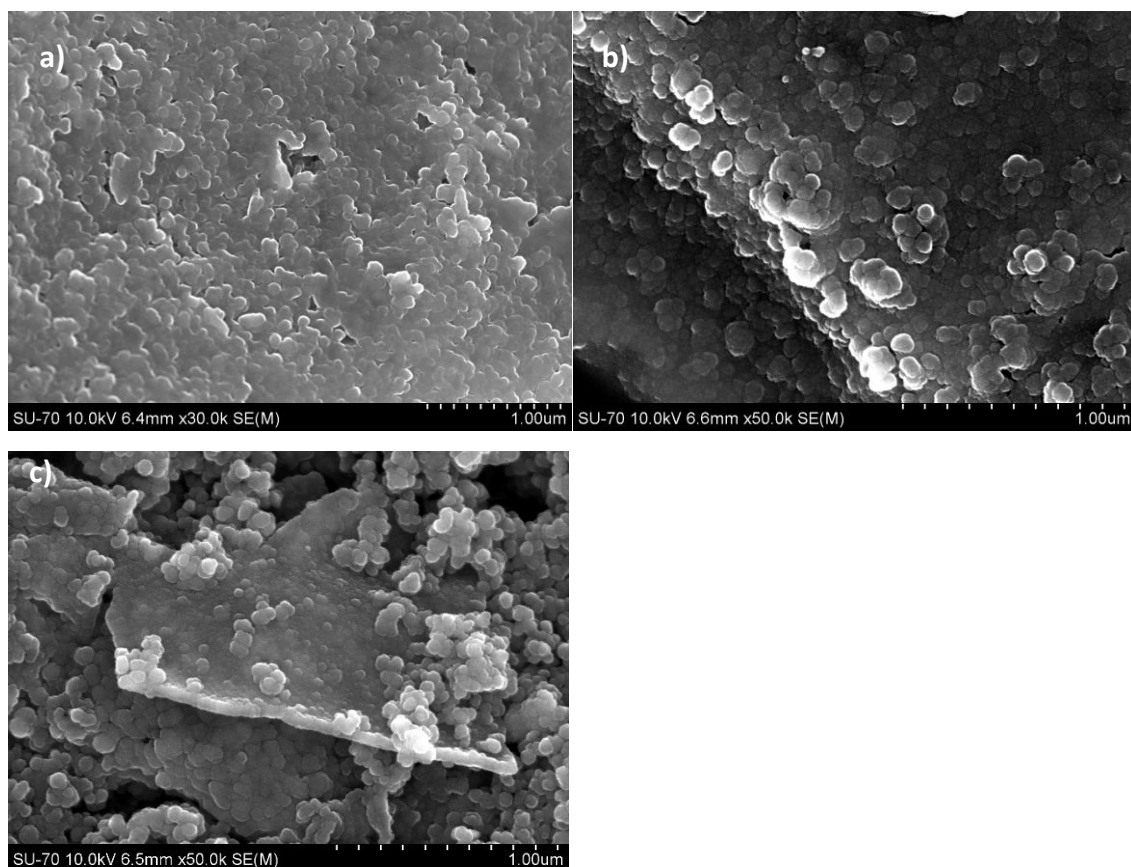




**Figura II-2: Amostras 10, 11 e 12: a) análise termogravimétrica; b) Análise térmica diferencial (ATD).**

Comparando os resultados da análise termogravimétrica com o gráfico da análise térmica diferencial apresentado na Figura II-2(b) é exatamente na região dos 200 aos 400°C que as amostras apresentam um pico exotérmico significativo. A intensidade do pico exotérmico aparenta estar correlacionada com a perda de massa das amostras, pois quanto maior a intensidade maior a degradação dos compostos orgânicos e, como consequência, maior a perda de massa. Dos 440 °C até aos 600 °C a perda de massa das amostras estabiliza e no final as amostras perdem aproximadamente 2% da massa desde os 600°C até aos 1000°C.

As amostras 10, 11 e 12 foram observadas por SEM (Figura II-3). Na Figura II-3 (a) observa-se que as partículas de TiO<sub>2</sub> se encontram aglomeradas. Com a adição GO (amostra 12, Figura II-3(c)) as partículas de TiO<sub>2</sub> aparentam estar menos aglomeradas, e as folhas de GO completamente cobertas por TiO<sub>2</sub>. Por sua vez, na amostra 11 as partículas de TiO<sub>2</sub> formaram grandes aglomerados compactos (Figura II-3 b)) e não foi possível observar a presença de CNTs.



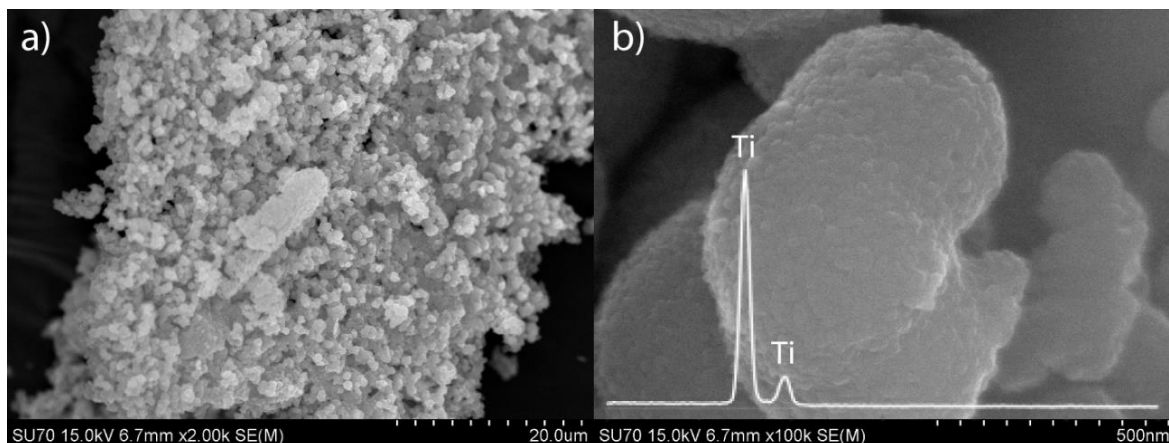
**Figura II-3: Imagens de SEM das amostras a) 10 –  $\text{TiO}_2$  , b) 11 –  $\text{TiO}_2$  - CNT e c) 12 –  $\text{TiO}_2$  - GO.**

A medição dos tamanhos das partículas mostrou que na amostra 10 temos partículas com um diâmetro médio de  $74 \pm 15$  nm, a introdução de GO leva à diminuição do diâmetro médio para  $58 \pm 12$  nm, enquanto que para as amostras compósitas de CNT foi de  $84 \pm 21$  nm. A aparente variação de tamanhos pode ser justificada pela maior facilidade de individualizar as partículas na amostra do GO, onde o desvio da medição foi menor de 12 nm para a amostra com GO, de 15 para a amostra de  $\text{TiO}_2$  simples e 21 nm para a amostra com CNTs que apresentava a maior aglomeração.

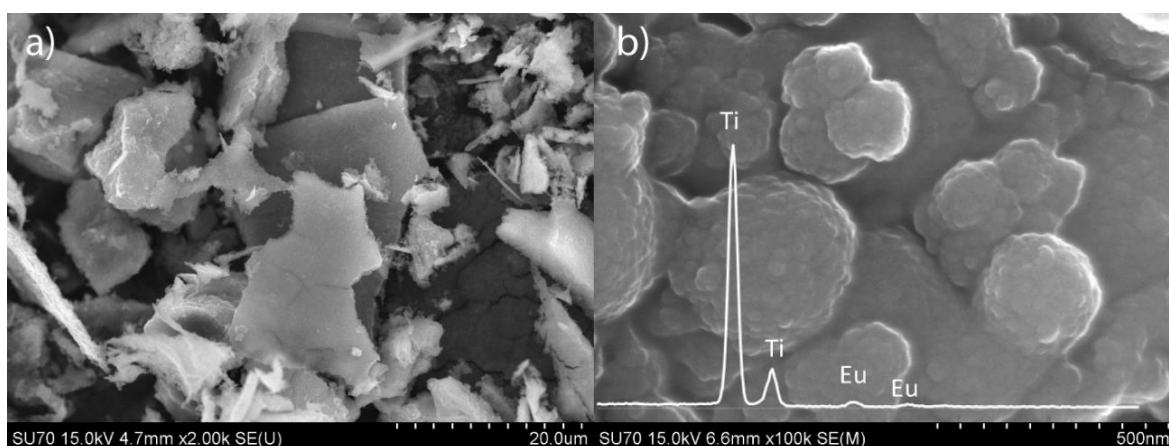
### **II.3.2 Caracterização das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas na presença de európio e de GO por via hidrotermal**

Foi decidido não avançar com compósitos de CNT devido à maior dificuldade em dispersar os CNT e obter compósitos homogêneos. A metodologia descrita anteriormente (§II.2.4.2) foi a escolhida para adicionar európio ao TiO<sub>2</sub> e ao compósito TiO<sub>2</sub>-GO.

As Figuras II-4 e II-5 mostram as imagens de SEM de amostras de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>:Eu, revelando a sua morfologia geral. A formação de agregados de TiO<sub>2</sub> é evidente, em ambos os casos, provavelmente promovido pelo tratamento térmico das amostras. Na ampliação baixa (Figuras II-4(a) e II-5 (a)) a amostra preparada na ausência de európio parece apresentar maior porosidade. Uma vista mais próxima das amostras (Figuras II-4(b) e II-5(b)) mostra a presença de nanopartículas com um tamanho médio de aproximadamente 50 nm para ambas as amostras ( $50 \pm 7$  nm para TiO<sub>2</sub> e de  $51 \pm 11$  nm para TiO<sub>2</sub>:Eu). Estas nanopartículas agregam levando ao desenvolvimento de aglomerados de maiores dimensões com morfologias quase esféricas. A tendência do TiO<sub>2</sub> para formar aglomerados de nanopartículas está bem documentada.<sup>57</sup> A literatura refere que a incorporação de iões európio suprime o crescimento de nanocristais.<sup>58,59</sup> No entanto, neste trabalho, a presença destes iões não parece interferir no crescimento das nanopartículas, pelo menos de uma maneira detetável, mas sim sobre a sua agregação dando origem a estruturas mais compactas (Figura II-5 (a)). Para confirmar a presença de európio na amostra modificada, ambas as amostras foram analisadas por EDS confirmando-se a presença de európio nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> visível no espectro inserido na Figura II-5 (b).



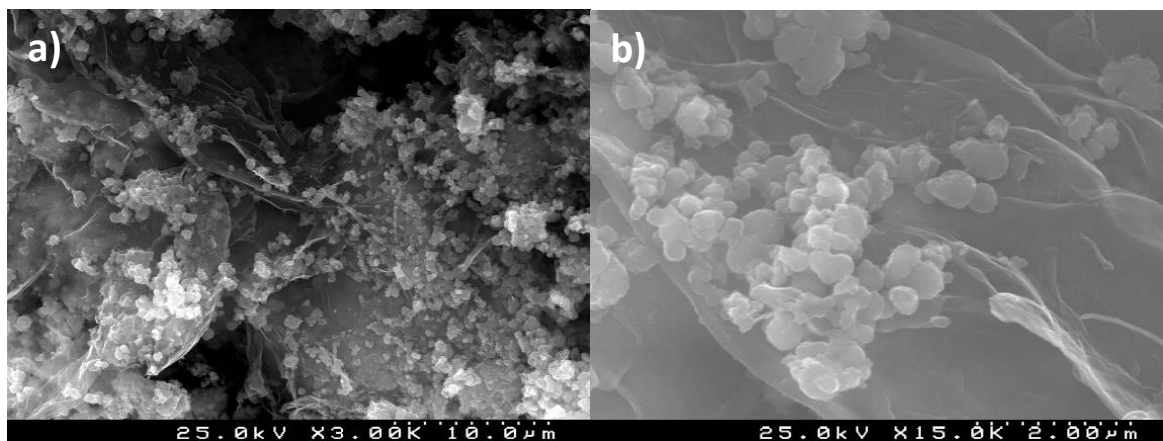
**Figura II-4: Imagens de SEM das partículas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes ampliações a) e b). EDS inserido na b).**



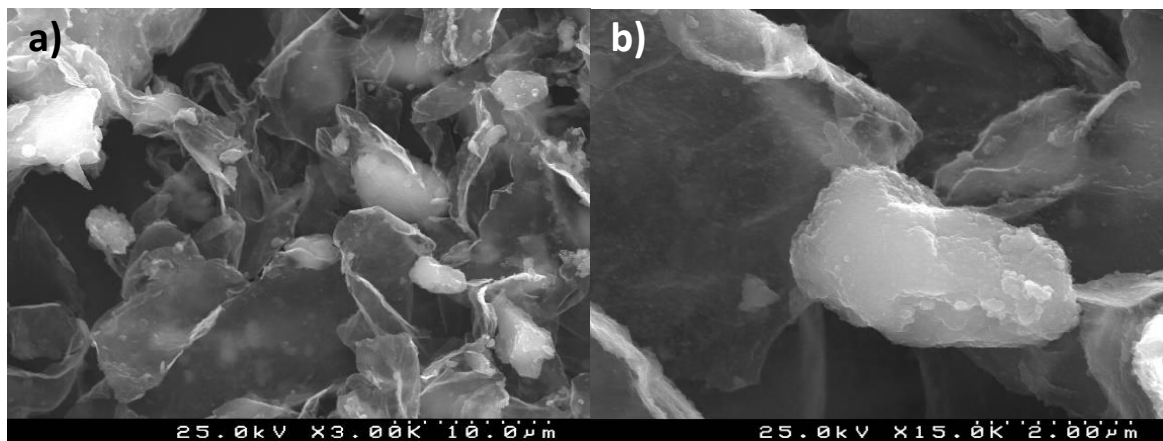
**Figura II-5: Imagens de SEM das partículas de  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  a diferentes ampliações a) e b). EDS inserido na b).**

Os respectivos compósitos com GO também foram analisados por SEM. A Figura II-6 apresenta o compósito de  $\text{TiO}_2$  com GO onde é possível ver a distribuição das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície do GO; aparentemente o GO permitiu diminuir o nível de agregação das partículas de  $\text{TiO}_2$ , o que indica que durante a secagem das partículas existe uma grande tendência de aglomeração que é contrariada pela presença do GO.

No caso das partículas  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  (Figura II-7) a influência do GO na dispersão das partículas não é tão acentuada, reforçando a observação feita nas Figuras II-4 e II-5 de que o Eu induz uma maior agregação destas partículas.



**Figura II-6:** Imagens de SEM dos compósitos de  $\text{TiO}_2$  com GO a diferentes ampliações a) e b).



**Figura II-7:** Imagens de SEM dos compósitos de  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  com GO a diferentes ampliações a) e b).

Os difratogramas obtidos por DRX para as amostras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  e os respectivos compósitos com GO são apresentados na Figura II-8, confirmando a estrutura cristalina destas amostras. Tal como observado no caso do método anterior a fase formada corresponde à fase cristalina anátase. Não é observada a presença de qualquer outra fase cristalina correspondente ao  $\text{TiO}_2$  ou a óxidos de európio. Também não é visualizada a presença de máximos de difração correspondente ao GO, que por norma aparecem aos 10 ou 42 graus, provavelmente mascarados devido à sua menor percentagem relativa no compósito e sobretudo à elevada intensidade dos máximos de difração de  $\text{TiO}_2$ .<sup>34</sup>

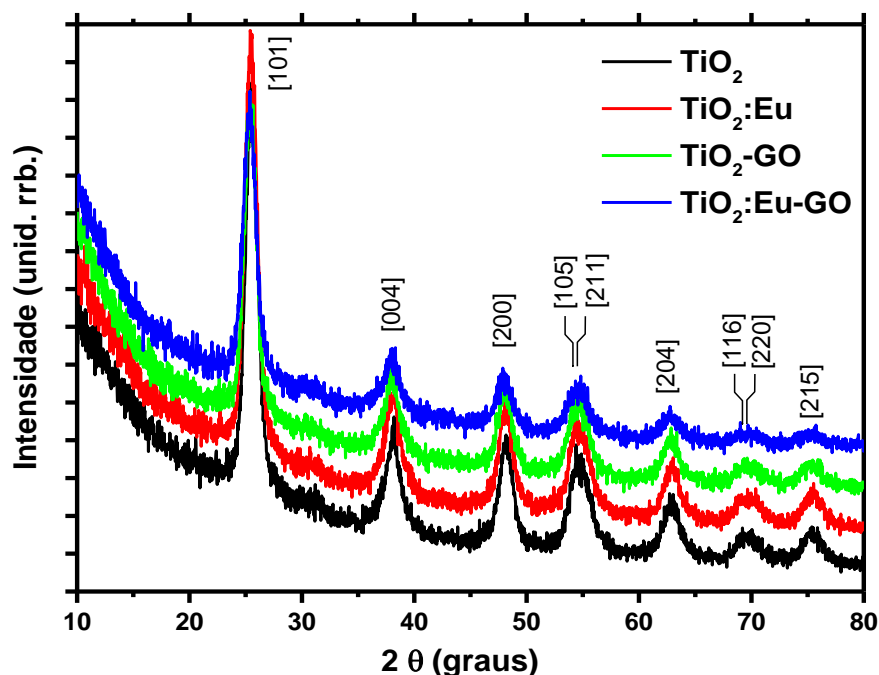


Figura II-8: Difratoograma de Raios X das amostras preparadas pelo método 2.

O espectro de Raman das partículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>:Eu (Figura II-9(a)) mostra também a presença da fase cristalina anátase. A 145 cm<sup>-1</sup> aparece a principal vibração da anátase (E<sub>g</sub>), outros modos vibratórios aparecem por volta de 399 (B<sub>1g</sub>), 513 (A<sub>1g</sub> + B<sub>1g</sub>) e 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>).<sup>60</sup> Nos compósitos, a presença do GO foi confirmada através dos espectros de Raman obtidos (Figura II-9b)). As bandas típicas do GO estão localizadas a 1350 cm<sup>-1</sup> (banda D) e 1600 cm<sup>-1</sup> (banda G). A banda D pode ser originada por defeitos associado a lacunas, fronteiras de grão e à presença de carbono amorfo, enquanto que a banda G corresponde a vibrações de átomos de carbono com ligações sp<sup>2</sup>.<sup>61-63</sup>



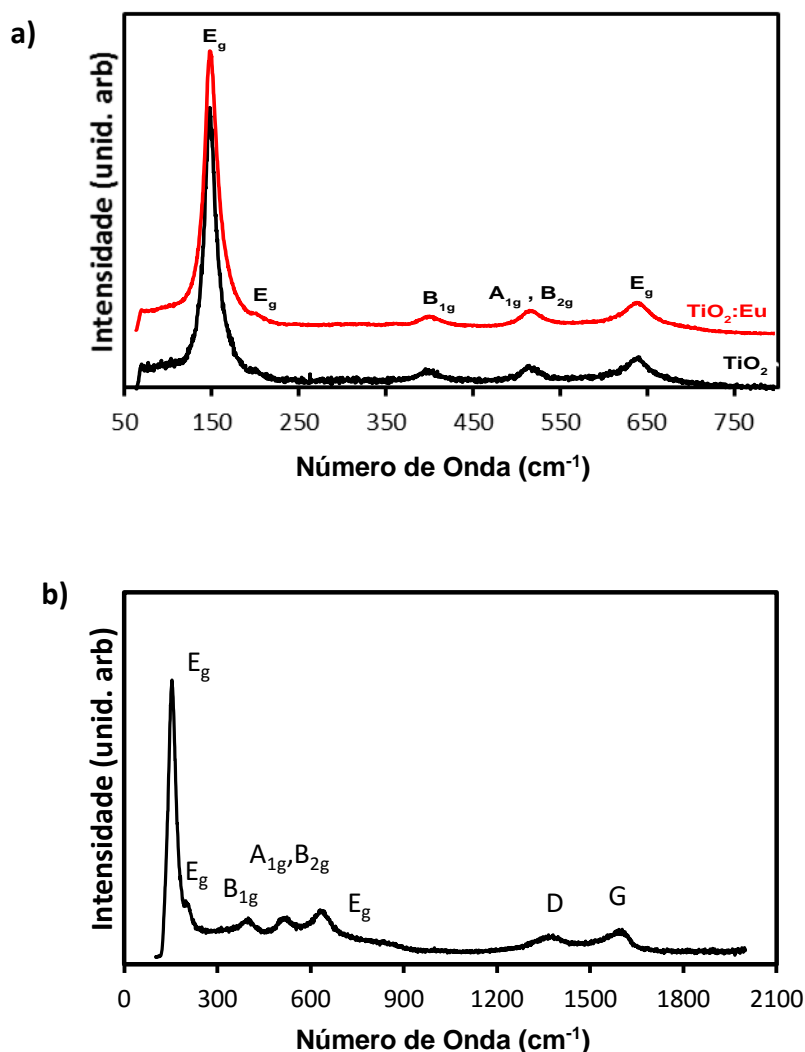
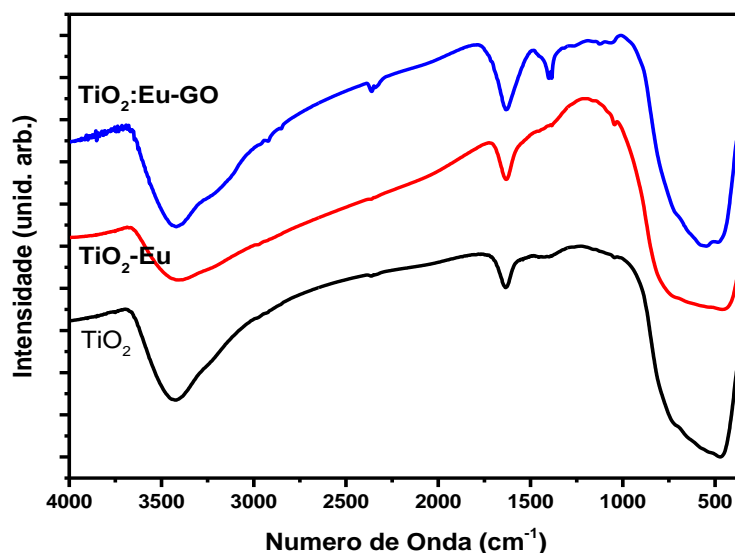


Figura II-9: Espectros de Raman de (a) TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-Eu; (b) compósito TiO<sub>2</sub>:Eu-GO.

Na Figura II-10 apresenta-se a análise por FTIR. Os espectros de todas as amostras apresentam bandas a 3416 e 1633 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas a vibrações (*stretching mode*) das moléculas de água adsorvidas à superfície do TiO<sub>2</sub> e a vibrações de grupos hidroxilo ligados ao titânio. As vibrações características das ligações Ti-O-Ti são representadas por uma banda larga a 540 cm<sup>-1</sup>.<sup>64-68</sup>

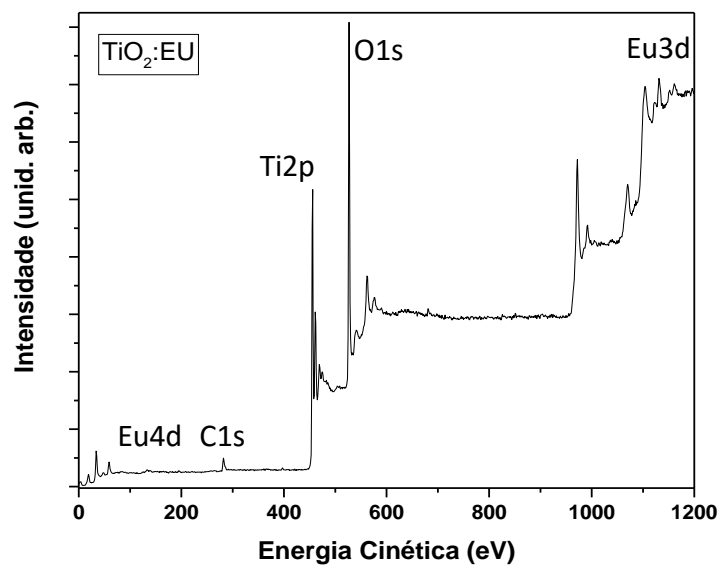
No compósito, a 1633 cm<sup>-1</sup> e sobreposta à banda das vibrações do hidroxilo surge também a banda referente a vibração (*stretching*) de dupla ligação C=C do anel do GO.<sup>34,65</sup> A banda a 1385 cm<sup>-1</sup> é atribuída à ligação terciária C-OH presente no GO, podendo também estar

associada a vibrações de grupos metilo. Os espectros das partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  também apresentam uma pequena banda a  $1385\text{ cm}^{-1}$ , neste caso atribuída a resíduos do precursor do  $\text{TiO}_2$ .<sup>67</sup>



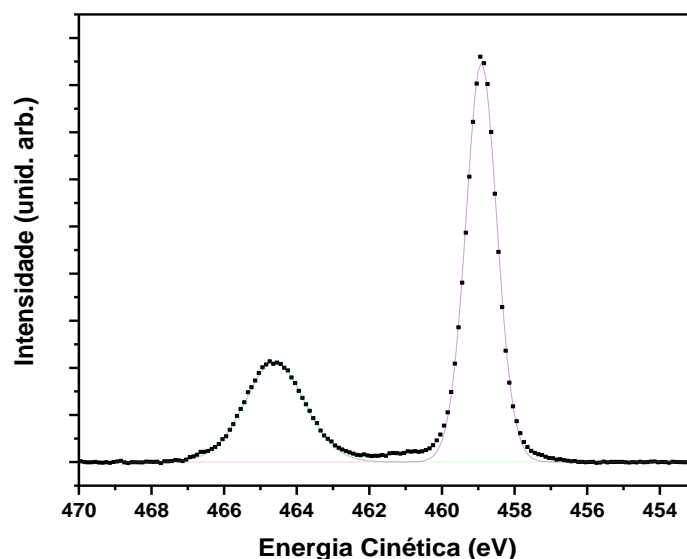
**Figura II-10: Espectro de FTIR de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  e  $\text{TiO}_2\text{:Eu-GO}$ .**

O XPS é conhecido por analisar apenas a superfície das partículas através da análise de elétrons de baixa energia, que são fortemente dispersados pelos materiais a analisar. Deste modo, penetram superficialmente nas amostras e permitem recolher informação referente a camadas atômicas localizadas na superfície. Na Figura II-11 é apresentado o espectro completo para a amostra  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  ao longo da faixa de 0-1200 eV da energia de ligação, onde os sinais esperados para  $\text{Ti}2p$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{Eu}3d$ ,  $\text{Eu}4d$  e também  $\text{C}1s$  estão presentes. A linha  $\text{C}1s$ , proveniente de contaminações de carbonos alifáticos, foi usada para calibração e posicionada a 285,0 eV. Relembrar que as amostras foram preparadas utilizando um precursor orgânico de titânio que deixa resíduos de carbono na amostra. O teor percentual atômico detetado para os vários elementos de Ti, O, Eu e C são, respetivamente, 25,7, 61,1, 4,44 e 8,8 at.%.



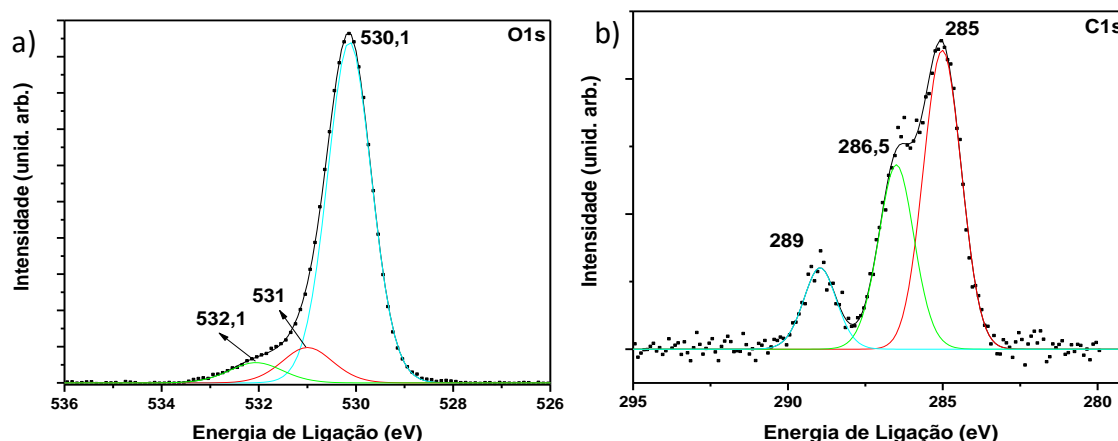
**Figura II-11:** Espectro completo de XPS da amostra  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$  calcinada a  $500^\circ\text{C}$ .

Na Figura II-12 apresenta-se o espectro de XPS em alta resolução correspondente ao  $\text{Ti}2\text{p}$ , as energias de ligação de  $\text{Ti}2\text{p } 1/2$  e  $\text{Ti}2\text{p } 3/2$  estão localizadas respetivamente a 464,7 e 458,6 eV. Estes valores são consistentes com os valores esperados para iões de titânio tetravalente ( $\text{Ti}^{4+}$ ) localizados numa rede de  $\text{TiO}_2$  <sup>44,69</sup>



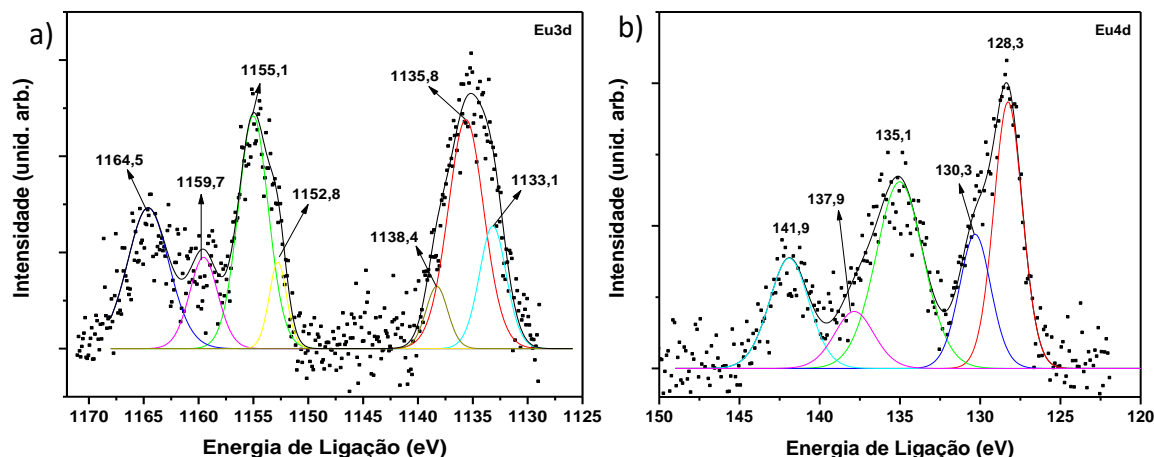
**Figura II-12: Espectro de XPS para Ti 2p 1/2 e 3/2.**

A região O1s, apresentado na Figura II-13a), mostra o pico principal a 530,1 eV, associado à ligação de óxido metálico Ti-O, que está em concordância razoável com a energia de ligação de O<sup>2-</sup> na rede de TiO<sub>2</sub>.<sup>69,70</sup> São detetados mais dois picos localizados a 531,0 eV e 532,1 eV. O pico a 531,0 eV pode ser atribuído a iões hidroxilos (OH<sup>-</sup>) adsorvidos à superfície do TiO<sub>2</sub>,<sup>70</sup> cuja presença na superfície da amostra pode ser devida às propriedades hidrofílicas aumentadas descritas para materiais de TiO<sub>2</sub> dopados com európio.<sup>20</sup> O pico a 532,1 eV pode ser atribuído aos átomos de oxigénio de ligações O-C de grupos carbonato.<sup>71</sup> Esta última observação é consistente com o espectro de C1s, onde os componentes em 286,5 eV e 289,0 eV (Figura II-13b) pertencem muito provavelmente a carbonatos na superfície, resultantes da decomposição de compostos orgânicos durante a calcinação.<sup>59,69,72</sup> Além disso, no espectro C1s, o pico a 285,0 eV é também atribuído a contaminação de hidrocarbonetos a partir do instrumento de XPS.<sup>59</sup>



**Figura II-13: Espectros de XPS de a) O1s e b) C1s, as linhas coloridas representam o ajuste dos picos individuais.**

Registaram-se duas linhas do európio (Figura II-14), espectros estes que contêm várias características relacionadas com estados finais (satélites *shake-down*) e desdobramento dos multipletos.<sup>73</sup> De acordo com a literatura, o espectro XPS de Eu3d e Eu4d do európio metálico, e em compostos de európio divalente e trivalente, exibem dois componentes provocados pela ocorrência de configurações  $4f^6$  e  $4f^7$ .<sup>20</sup> Embora o sinal Eu4d seja menos intenso do que o Eu3d, é interessante usar os dois picos, uma vez que a grande diferença nas energias de ligação permite evidenciar heterogeneidades de profundidade. Os elétrons Eu3d têm uma capacidade de penetração limitada devido à sua pequena energia cinética. Consequentemente, a parte 3d do espectro é muito mais sensível à superfície do que a 4d.<sup>74</sup> De acordo com a literatura que discute XPS de compostos com európio podemos atribuir o pico a 1135,8 eV para uma configuração  $\text{Eu}3d_{5/2} (3d4f^6)$  acompanhado de picos satélites *shake-down*.<sup>59,75–78</sup> O outro componente, a  $\text{Eu}3d_{3/2}$ , aparece a 1164,5 e 1155,1 eV para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ , respectivamente.<sup>74</sup> De acordo com Pol *et al.*<sup>78</sup> a existência do pico divalente acompanha sempre o XPS de iões de  $\text{Eu}^{3+}$ . O espectro XPS de Eu4d pode confirmar os anteriormente referidos dois estados de oxidação do Eu. A Figura II-14b) mostra o duplete característico de  $\text{Eu}^{3+}$  centrado em 135,1 eV e 141,9 eV, o segundo duplete corresponde a  $\text{Eu}^{2+}$  e está centrado em 128,3 eV e 135.1 eV.<sup>76</sup>



**Figura II-14: Espectro de XPS de a) Eu3d e b) Eu4d, as linhas coloridas representam o ajuste dos picos individuais.**

A Figura II-15 mostra os espectros de fotoluminescência de excitação (PLE), de emissão (PL) e o espectro de absorção no UV/Vis da amostra dopada com európio. O espectro de excitação foi adquirido monitorando o máximo da intensidade de emissão que ocorre a 612 nm, correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . O varrimento espectral foi realizado para menores comprimentos de onda entre 300 e 500 nm. Entre outras são observadas transições centradas em 394 nm e 468 nm, que correspondem à excitação a partir do estado fundamental de  $^7F_0$  para os multipletos excitados  $^5L_6$  e  $^5D_2$ , respectivamente. Também, na Figura II-15, não é observada mudanças na forma espectral da luminescência do íon quando a excitação é ressonante aos níveis  $^5L_6$  e  $^5D_2$  (393 nm e 464 nm, respectivamente).

O espectro de emissão mostra claramente que os níveis emissores do  $\text{Eu}^{3+}$  são preferencialmente preenchidos através de estados ressonantes excitados com energia inferior à da banda proibida do TiO<sub>2</sub>, evidenciado pelo espectro UV-Vis da Figura II-15. Este permite a identificação do início da banda de absorção do TiO<sub>2</sub> a aproximadamente 3,25 eV, o que está de acordo com o esperado para a anátase. No caso do TiO<sub>2</sub>:Eu a banda de absorção inicia a energias mais baixas, aproximadamente 3,20 eV, sugerindo a presença de estados energéticos dentro da banda proibida do TiO<sub>2</sub>.

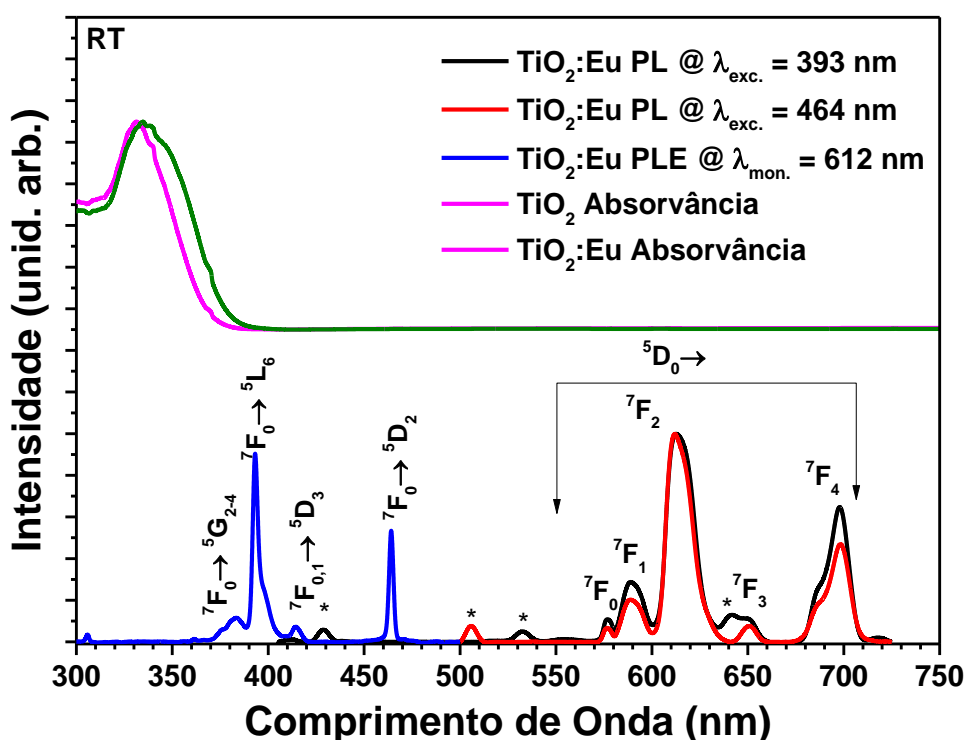


Figura II-15: Espectros de PLE e PL do TiO<sub>2</sub>:Eu com o espectro de UV-Vis em reflectância difusa.

A Figura II-17 mostra o espectro de PL obtido com excitação por fótons de comprimento de onda de 325nm (3,8 eV), que corresponde a uma energia de excitação acima da banda proibida de ambos os materiais. A observação das linhas de emissão atribuídas a transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  intra-4f<sup>6</sup> indica que o mecanismo de excitação dos íons de Eu<sup>3+</sup> através da transferência de energia ou transferência de carga é significativo nestes materiais.<sup>79,80</sup> Nomeadamente, eletrões excitados para a banda de condução do TiO<sub>2</sub> quando irradiado com 325 nm, relaxam para estados associados a defeitos. Como estes estados estão localizados a energias mais elevadas do que o estado ( $^5D_0$ ) do Eu<sup>3+</sup>, ocorre a transferência de energia para o estado  $^7F_J$ , resultando na emissão de PL.<sup>80</sup>

A luminescência do íon é larga, contrastando claramente com as linhas estreitas observadas quando lantanídeos ou metais de transição são incorporados em lugares bem definidos na rede de cristais de TiO<sub>2</sub>.<sup>81,82</sup>

Assim sendo, a forma da emissão de PL do Eu<sup>3+</sup> das amostras preparadas sugere que os íons estão provavelmente localizados em ambientes pouco ordenados, em vez de estarem a substituir catiões da rede cristalina da matriz de TiO<sub>2</sub>. Uma possível explicação é considerar que os íons se encontram na superfície dos cristais de TiO<sub>2</sub>, o que também explica a dependência da pressão do PL, observado na Figura II-19. Este resultado vem corroborar os resultados de XPS que também indicam uma maior presença de európio à superfície. Mesmo assim, os íons sentem um campo cristalino local de baixa simetria, identificado pela presença da transição proibida <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> a 580 nm. É bem conhecido que o rácio das intensidades integradas das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> pode ser considerado indicativo da baixa simetria da posição do íon Eu<sup>3+</sup> na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>. Através do espectro de PL quando a energia de excitação está abaixo ou acima da energia da banda proibida, o valor do rácio é consideravelmente maior para quando está acima (Figura II-18) do que quando está abaixo (Figura II-15). Estes resultados sugerem que os íons de európio, nestas amostras estão sujeitos a diferentes ambientes e devem estar situados em lugares de menor simetria do que a tetragonal D<sub>4h</sub> esperada quando os íons de európio substituem catiões na rede cristalina da anátase.

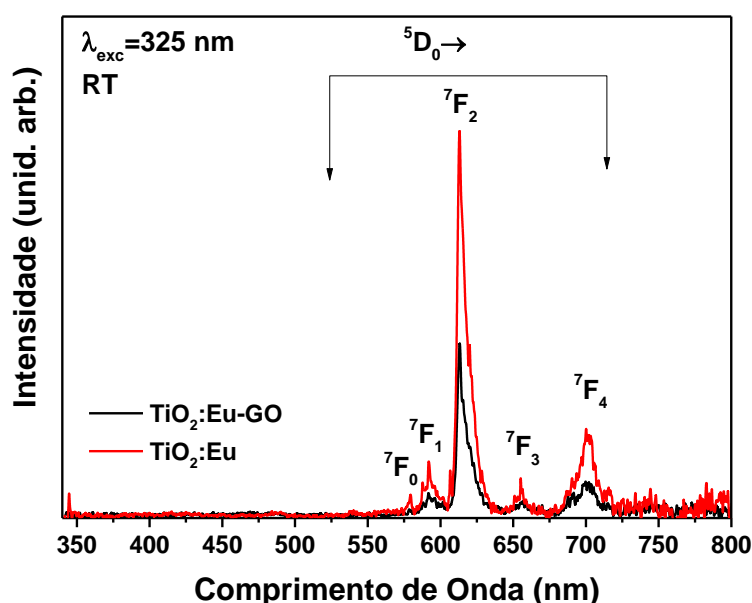
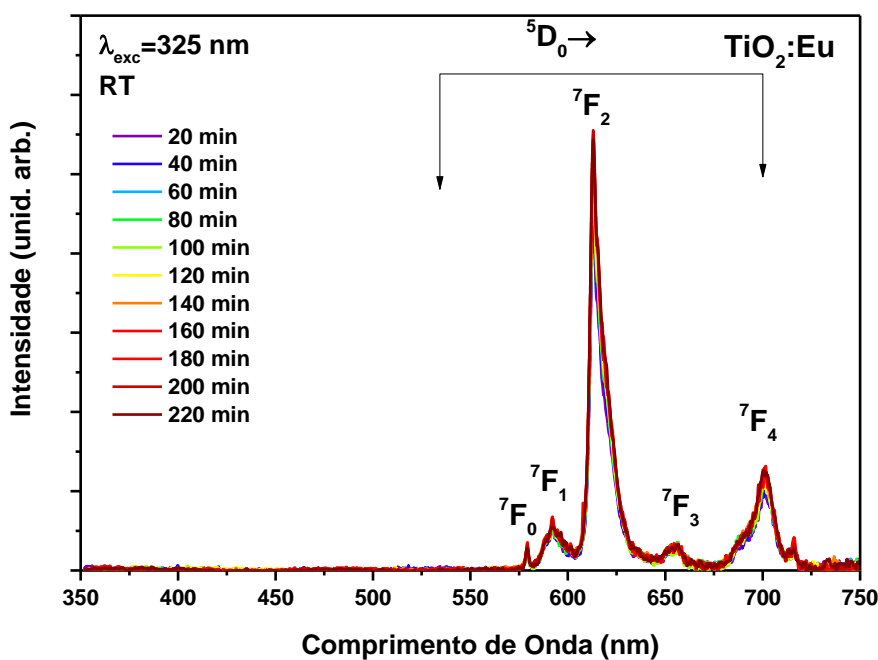


Figura II-16: Espectro de PL das amostras TiO<sub>2</sub>:Eu e TiO<sub>2</sub>:Eu-GO



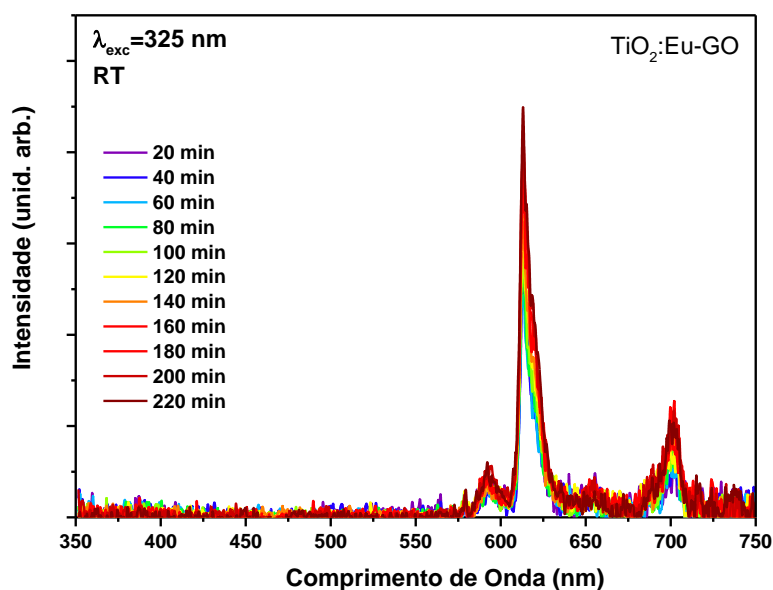
A adição de GO não alterou a forma de emissão do íon Eu<sup>3+</sup>, mas apresenta uma significativa diminuição da intensidade de emissão, como pode ser observado na Figura II-16. Esta diminuição pode ser explicada pela capacidade do GO de impedir a recombinação do par elétron lacuna. Efeito similar foi encontrado por Khalid et al<sup>44,45</sup> que em dois trabalhos diferentes observaram que a adição de GO a partículas de TiO<sub>2</sub> diminui a fotoluminescência.

A estabilidade da emissão intra-iônica do európio com as amostras colocadas ao ar foi investigada através de excitação no ultravioleta, apresentado na Figura II-17. Com excitação acima da energia da banda proibida, a luminescência do íon Eu<sup>3+</sup> é praticamente constante durante 4h de exposição contínua à radiação de excitação.



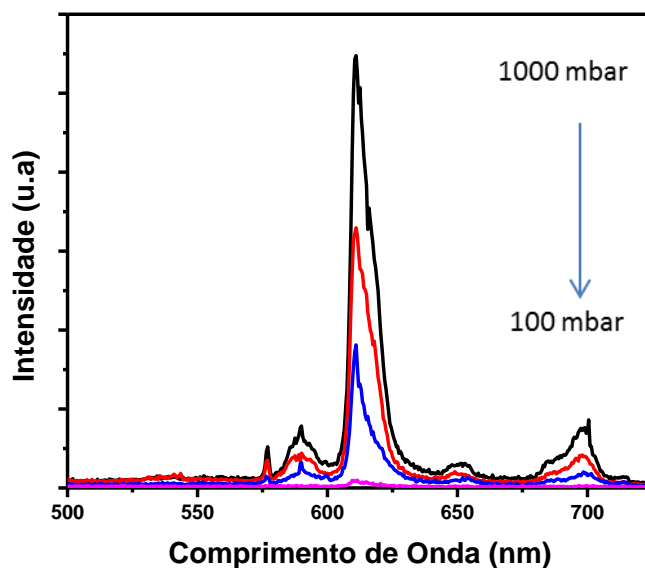
**Figura II-17: Espectro de PL das amostras TiO<sub>2</sub>:Eu em função da duração da excitação**

A adição de GO induz uma variação muito pequena da emissão, verificando-se um aumento com o aumento do tempo exposição contínua à radiação de excitação, como pode ser observado na Figura II-18.



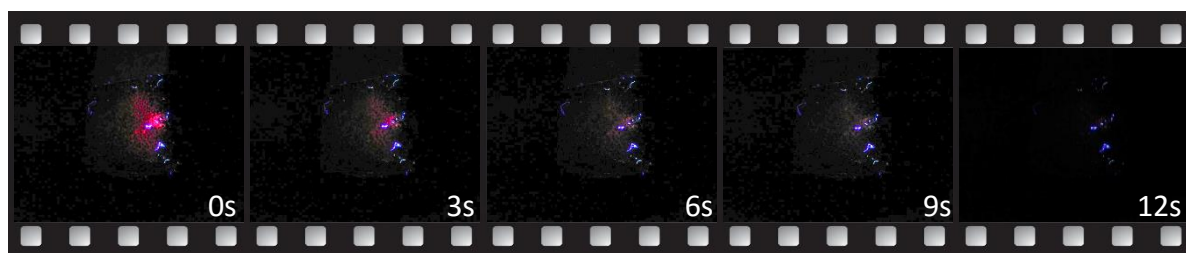
**Figura II-18: Espectro de PL das amostras TiO<sub>2</sub>:Eu-GO em função da duração da excitação.**

A constância da fotoluminescência indica que uma exposição prolongada, na presença de ar, não afeta a emissão. Por norma, o aumento de espécies adsorvidas à superfície pode levar à diminuição da luminescência através de processos não radiativos.<sup>83,84</sup> O oposto é observado nos compósitos de GO, onde a luminescência aumenta com o aumento da exposição, o que pode indicar que o efeito de remoção de eletrões por parte do GO (que conduz a uma diminuição da PL, Figura II-16) apresenta um efeito de saturação. Pelo contrário, quando a amostra é colocada em condições de pressão reduzida, a diminuição da luminescência do ião ocorre rapidamente, tal como é demonstrado na Figura II-19.



**Figura II-19:** Espectro de luminescência de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> ao longo da faixa de pressão de 100 mbar a 1000 mbar. O comprimento de onda da excitação foi de 325 nm usando um laser de HeCd.

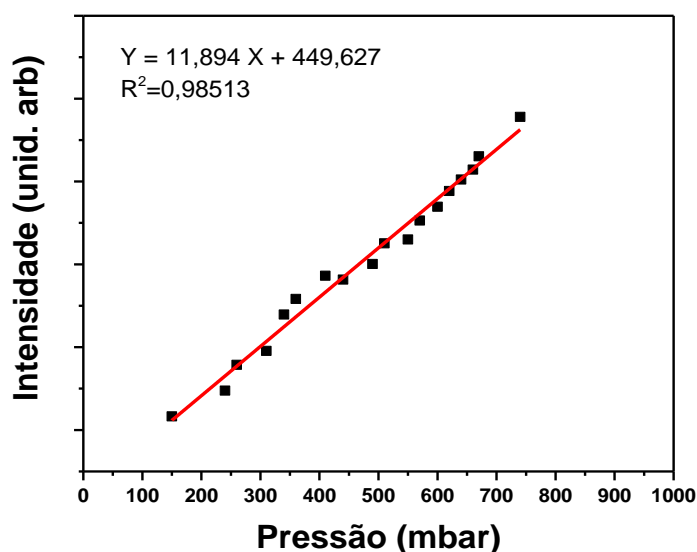
A diminuição da luminescência pode ser visualizado na Figura II-20 que mostra a emissão capturada por uma câmara durante a remoção, por uma bomba de vácuo rotativa, da atmosfera da câmara que contém a amostra. Como pode ser observado, a fotoluminescência é altamente sensível à diminuição da pressão e rapidamente decresce à medida que a pressão baixa. A luminescência é reestabelecida assim que a atmosfera é restaurada.



**Figura II-20:** Evolução da luminescência com a aplicação de vácuo.

Os fenômenos de supressão da luminescência observados para condições de pressão reduzida podem ser explicados por efeitos de superfície sobre os nanocristais de TiO<sub>2</sub>:Eu.

Ao diminuir a exposição da superfície do material a espécies adsorvidas (entre as quais a água, ver Figura II-10) e à atividade fotocatalítica, o que ocorre quando as amostras são colocadas em vácuo, a luminescência do ião sob excitação ultravioleta deixa de ser estável. A Figura II-21 mostra a dependência da fotoluminescência com a pressão. A sensibilidade da luminescência de nano-óxidos relativamente à pressão constitui um parâmetro importante para o desenvolvimento de dispositivos e sensores optoelectrónicos com base nas propriedades destes sistemas nanométricos.<sup>85</sup> No intervalo estudado de 150-800 mbar a intensidade integrada segue um aumento linear com o aumento da pressão, o que significa que controlando a exposição da superfície da amostra ao aumento de espécies adsorvidas, estes materiais são promissores para o desenvolvimento de sensores de pressão opticamente ativados.

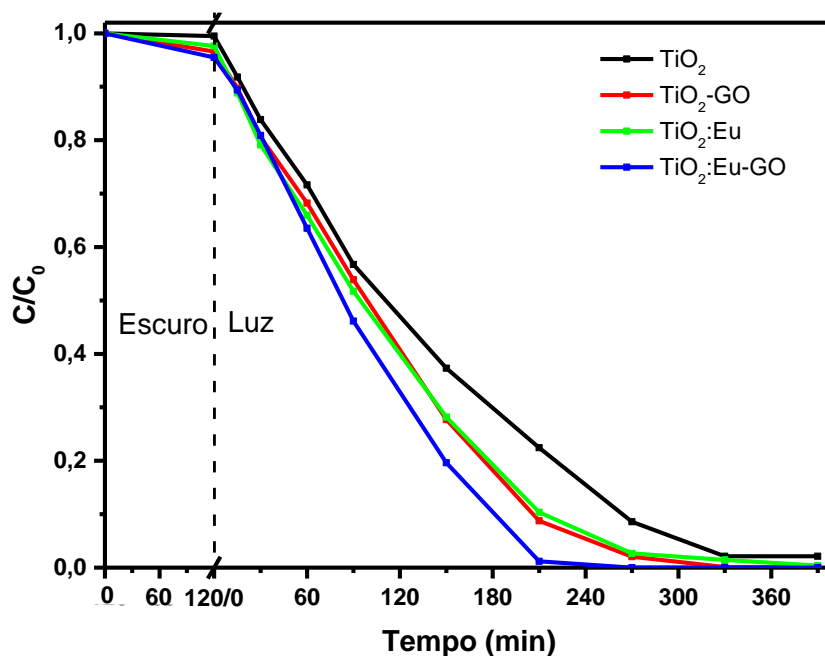


**Figura II-21:** Variação da intensidade de fotoluminescência em função da pressão.

### II.3.3 Fotocatálise

A capacidade fotocatalítica dos materiais desenvolvidos pelo método 2 foi testada na degradação do corante alaranjado de metilo (MO).

O resultado da fotodegradação é apresentado na Figura II-22 onde é possível observar que todas as amostras catalisaram a degradação da totalidade do MO ao fim dos 400 minutos de ensaio. A maior diferença de desempenho entre as amostras é observada aos 210 minutos onde as amostras apresentam uma degradação do MO de 78, 91, 90 e 99% para o TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-GO, TiO<sub>2</sub>:Eu e TiO<sub>2</sub>:Eu-GO, respetivamente. Interessante observar que as amostras com GO têm uma adsorção de corante no escuro superior, 4 e 5% para TiO<sub>2</sub>-GO e TiO<sub>2</sub>:Eu-GO respetivamente, enquanto que a amostra TiO<sub>2</sub>:Eu adsorveu 2% de corante e por fim na amostra de TiO<sub>2</sub> não foi detetada nenhuma adsorção significativa. A capacidade do GO para adsorver contaminantes está bem documentada, de facto Zhang et al<sup>34</sup> concluíram que a capacidade de adsorção do GO é uma das razões que leva ao aumento da atividade fotocatalítica de materiais compósitos de TiO<sub>2</sub>-GO. Por outro lado, a adição de európio também pode levar a um aumento da capacidade de adsorção do TiO<sub>2</sub> tal como foi determinado por Xu et al<sup>35</sup> para amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas, não só com európio, mas também com outros lantanídeos.



**Figura II-22:** Fotodegradação do corante alaranjado de metilo pelas amostras preparadas pelo método hidrotermal.

A cinética da reação pode ser determinada seguindo o modelo de Langmuir–Hinshelwood para uma reação de pseudo primeira ordem, que pode ser expressa pela Equação II-5. Este tipo de cinética está normalmente presente nas reações de degradação fotocatalítica.<sup>22,86–</sup>

93

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Equação II-5}$$

onde C representa a concentração do MO a um dado momento no tempo (t), C<sub>0</sub> a concentração inicial do corante (após 120 min no escuro) e k é a constante de velocidade de primeira ordem da reação.

A tabela II-2 apresenta os resultados cinéticos obtidos ao fim de 210 min, tempo para o qual o MO foi quase completamente degradado pela amostra TiO<sub>2</sub>:Eu-GO.

**Tabela II-2: Constante de primeira ordem (k) e percentagem de remoção do corante (MO) para 210 minutos.**

Amostra	k (min <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
TiO <sub>2</sub>	0,007	78
TiO <sub>2</sub> :Eu	0,010	89
TiO <sub>2</sub> -GO	0,010	91
TiO <sub>2</sub> :Eu-GO	0,019	99

A amostra TiO<sub>2</sub>:Eu-GO foi a que apresentou maior eficiência fotocatalítica, tendo até aos 210 minutos degradado 99% do corante com uma constante de 0,019 min<sup>-1</sup> demonstrando a cooperação que existe entre a dopagem com lantanídeo e com GO.

As partículas TiO<sub>2</sub>:Eu e TiO<sub>2</sub>-GO apresentam constantes de velocidade iguais (0,01 min<sup>-1</sup>) e uma diferença marginal na remoção do TiO<sub>2</sub> aos 210 minutos de reação (89% para TiO<sub>2</sub>:Eu

e 91% para TiO<sub>2</sub>-GO), mas do ponto de vista experimental verificou-se que as partículas compósitas de TiO<sub>2</sub> com GO apresentaram menor facilidade de dispersão na solução. Isto é, uma vez em solução mostraram tendência para aglomerar, flutuar e aderirem à superfície do copo de quartzo. Por este motivo, a capacidade fotocatalítica destes materiais pode estar subestimada.

Por fim, a amostra de TiO<sub>2</sub> simples apresentou a menor capacidade para fotocatalizar a degradação do MO, com uma constante de velocidade de 0,007 e 78% de degradação do corante.

## II.4 Conclusões

Neste capítulo, descreve-se a síntese de partículas de TiO<sub>2</sub> por dois métodos distintos.

O primeiro método permitiu criar partículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> com NCs, das quais apenas foi possível confirmar indiretamente a presença de folhas de GO (completamente cobertas por TiO<sub>2</sub>) nas imagens de SEM, enquanto os CNTs não se encontravam visíveis. As partículas apresentaram tamanhos médios distintos de 74, 84 e 54 nm para a amostra de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> com CNT e TiO<sub>2</sub> com GO respetivamente, mas o erro associado às amostras TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> com CNT é maior provavelmente devido à maior aglomeração das partículas.

Destes dois métodos, o método hidrotermal permitiu criar partículas de TiO<sub>2</sub>, partículas de TiO<sub>2</sub> com európio e obter os respetivos compósitos com GO.

As partículas produzidas apresentam a fase cristalina anátase do TiO<sub>2</sub>, identificado por medições de difração de raios-X e espectroscopia Raman. Estas partículas são de fato agregados de nanopartículas com tamanho médio, determinado por microscopia eletrónica de varrimento, de 50 nm. O XPS, UV-Vis, PL e medições de PLE sugerem que as iões de Eu<sup>3+</sup> estão provavelmente distribuídos na superfície ou perto da superfície das nanopartículas. As linhas de emissão intra-iónica apresentam-se mais largas do que as observadas em um ambiente cristalino bem definido. A forma espectral da luminescência

dos íons Eu<sup>3+</sup> revela a existência de alguma ordem local, identificada pela presença da transição proibida  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , do rácio entre as intensidades das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e desdobramento triplo do nível J = 1 (efeito de Stark) que indicam que os íons európio estão situados num local com simetria menor que a tetragonal. Para as partículas TiO<sub>2</sub>:Eu, verificou-se que a emissão intra-iónica é altamente sensível às condições de pressão, sendo que em na presença de ar a emissão de íons é estável sob irradiação ultravioleta. Para os compósitos verificou-se um ligeiro aumento da emissão, provavelmente devido a um efeito de saturação do GO, relativo à sua capacidade de impedir a recombinação do par eletrão-lacuna. Sob condições de pressão reduzida foi observada a diminuição linear da luminescência dos íons de Eu<sup>3+</sup> no intervalo de 150 para 800 mbar. Estas constatações também suportam a hipótese de que a emissão de íons é fortemente dependente de espécies adsorvidas à superfície e da atividade fotocatalítica superficial. Os resultados apresentados sugerem que a luminescência do Eu<sup>3+</sup> pode ser explorada para o desenvolvimento de sensores de pressão.

A análise da capacidade fotocatalítica destes materiais revelou que a associação do európio ao TiO<sub>2</sub> e a criação de compósitos TiO<sub>2</sub> permitiu aumentar a eficiência fotocatalítica em relação às nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras (velocidade de 0,007 min<sup>-1</sup> e uma percentagem de remoção do corante de 78% ao fim de 210 minutos). Observou-se também a presença de um efeito de cooperação entre o európio e o GO que se traduziu numa maior atividade catalítica (constante de 0,019 min<sup>-1</sup> e uma percentagem de remoção do corante de 99% ao fim de 210 minutos).



## II.5 Referências

1. Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X., Dai, Y., Jiang, M., Wang, P. & Whangbo, M. H. Highly efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub> microspheres produced from TiO<sub>2</sub> nanosheets with a high percentage of reactive {001} facets. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 12576–12579 (2009).
2. Kondo, Y., Yoshikawa, H., Awaga, K., Murayama, M., Mori, T., Sunada, K., Bandow, S. & Iijima, S. Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO<sub>2</sub> hollow spheres. *Langmuir* **24**, 547–550 (2008).
3. Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Zhang, D., Li, G., Huo, Y., Li, H. & Lu, Y. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8406–8407 (2007).
4. Liu, M., Piao, L., Lu, W., Ju, S., Zhao, L., Zhou, C., Li, H. & Wang, W. Flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures with exposed {001} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Nanoscale* **2**, 1115–1117 (2010).
5. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).
6. Liu, S., Yu, J. & Jaroniec, M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11914–11916 (2010).
7. Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. Tunable photocatalytic selectivity of TiO<sub>2</sub> films consisted of flower-like microspheres with exposed {001} facets. *Chem. Commun. (Camb.)* **47**, 4532–4534 (2011).
8. Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X. & Dai, Y. Strategic synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 11266–11270 (2010).
9. Otaka, H., Kira, M., Yano, K., Ito, S., Mitekura, H., Kawata, T. & Matsui, F. Multi-colored dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **164**, 67–73 (2004).
10. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. The advancements in sol–gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **375**, 1–11 (2010).
11. Zha, J. & Roggendorf, H. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing.* *Advanced Materials* (Academic Press, 1990). doi:10.1002/adma.19910031025
12. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
13. Cristoni, S., Armelao, L., Gross, S., Tondello, E. & Traldi, P. Electrospray ionization in

- the study of the polycondensation of Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> and Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 662–668 (2000).
14. Simonsen, M. E. & Sørensen, E. G. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: Influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53**, 485–497 (2010).
  15. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. (Elsevier, 2012). at <<https://books.google.com/books?hl=pt-PT&lr=&id=EvTI-ouH3SsC&pgis=1>>
  16. Rozes, L., Steunou, N., Fornasieri, G. & Sanchez, C. Titanium-oxo clusters, versatile nanobuilding blocks for the design of advanced hybrid materials. *Monatshefte für Chemie* **137**, 501–528 (2006).
  17. Soloviev, a, Tufeu, R., Sanchez, C. & Kanaev, a V. Nucleation Stage in the Ti(OiPr)<sub>4</sub> Sol-Gel Process. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4175–4180 (2001).
  18. Soloviev, a. & Sørensen, E. G. Application of electro-spray ionization mass spectrometry for characterization of titanium polyoxoalkoxides in sol-gel processes. *J. Mater. Sci.* **41**, 6159–6161 (2006).
  19. Quan, X., Zhao, Q., Tan, H., Sang, X., Wang, F. & Dai, Y. Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol-gel process. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 90–98 (2009).
  20. Domaradzki, J., Kaczmarek, D., Borkowska, A., Schmeisser, D., Mueller, S., Wasielewski, R., Ciszewski, A. & Wojcieszak, D. Influence of annealing on the structure and stoichiometry of europium-doped titanium dioxide thin films. *Vacuum* **82**, 1007–1012 (2008).
  21. Su, C., Hong, B.-Y. & Tseng, C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catal. Today* **96**, 119–126 (2004).
  22. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 2336–2361 (2010).
  23. Yang, H., Zhang, K., Shi, R., Li, X., Dong, X. & Yu, Y. Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Alloys Compd.* **413**, 302–306 (2006).
  24. Anderson, C. & Bard, A. J. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *J. Phys. Chem.* **99**, 9882–9885 (1995).
  25. Zhu, J., Yang, J., Bian, Z.-F., Ren, J., Liu, Y.-M., Cao, Y., Li, H.-X., He, H.-Y. & Fan, K.-N. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol. *Appl. Catal. B Environ.* **76**, 82–91 (2007).
  26. Ma, Y., Ji, G., Ding, B. & Lee, J. Y. Facile solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> microspheres with adjustable mesoporosity for the reversible storage of lithium ions. *J. Mater. Chem.* **22**, 24380 (2012).
  27. Chen, X. & Luo, W. Optical Spectroscopy of Rare Earth Ion-Doped TiO<sub>2</sub>

- Nanophosphors. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1482–1494 (2010).
28. Luo, W., Li, R., Liu, G., Antonio, M. R. & Chen, X. Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anátase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Multiple Sites. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10370–10377 (2008).
  29. Liu, Z., Zhang, J., Han, B., Du, J., Mu, T., Wang, Y. & Sun, Z. Solvothermal synthesis of mesoporous Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> composites. *Microporous Mesoporous Mater.* **81**, 169–174 (2005).
  30. Dong, P., Wang, Y., Guo, L., Liu, B., Xin, S., Zhang, J., Shi, Y., Zeng, W. & Yin, S. A facile one-step solvothermal synthesis of graphene/rod-shaped TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its improved photocatalytic activity. *Nanoscale* **4**, 4641–9 (2012).
  31. Maruthamani, D., Divakar, D. & Kumaravel, M. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by reduced graphene oxide in mineralization of Rhodamine B dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **30**, 33–43 (2015).
  32. Li, M., Zhou, S., Zhang, Y., Chen, G. & Hong, Z. One-step solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/C composites and their visible-light photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3762–3766 (2008).
  33. Tian, L., Ye, L., Deng, K. & Zan, L. TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.* **184**, 1465–1471 (2011).
  34. Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y. & Li, J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* **4**, 380–6 (2010).
  35. Xu, A.-W., Gao, Y. & Liu, H.-Q. The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Catal.* **207**, 151–157 (2002).
  36. Ramanathan, T., Fisher, F. T., Ruoff, R. S. & Brinson, L. C. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chem. Mater.* **17**, 1290–1295 (2005).
  37. Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F., Shon, Y.-S., Lee, T. R., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Fullerene Pipes. *Science (80)*. **280**, 1253 –1256 (1998).
  38. Gonçalves, G., Cruz, S. M. a., Ramalho, a., Grácio, J. & Marques, P. a. a. P. Graphene oxide versus functionalized carbon nanotubes as a reinforcing agent in a PMMA/HA bone cement. *Nanoscale* **4**, 2937 (2012).
  39. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. & Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–14 (2010).
  40. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
  41. Aghabozorg, H., Safari, K. & Rashidi, A. Solubility of functionalized carbon nanotubes

- in different solvents. *J. Appl. Chem. Res.* **3**, 29–33 (2010).
42. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C. & Livage, J. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *J. Non. Cryst. Solids* **89**, 206–216 (1987).
  43. Liao, J.-Y., He, J.-W., Xu, H., Kuang, D.-B. & Su, C.-Y. Effect of TiO<sub>2</sub> morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. *J. Mater. Chem.* **22**, 7910 (2012).
  44. Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z., Zhang, Y., Ullah, M. & Ahmed, M. Graphene modified Nd/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation. *Ceram. Int.* **39**, 3569–3575 (2013).
  45. Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z. & Ahmad, M. Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive La/TiO<sub>2</sub>-graphene composites. *Appl. Surf. Sci.* **263**, 254–259 (2012).
  46. Zhao, J., Jia, C., Duan, H., Sun, Z., Wang, X. & Xie, E. Structural and photoluminescence properties of europium-doped titania nanofibers prepared by electrospinning method. *J. Alloys Compd.* **455**, 497–500 (2008).
  47. Rasband, W. S. ImageJ. at <<http://imagej.nih.gov/ij/>>
  48. Leal, J. F., Esteves, V. I. & Santos, E. B. H. Journal of Environmental Chemical Engineering Does light-screening by humic substances completely explain their retardation effect on contaminants photo-degradation. **3**, 3015–3019 (2015).
  49. Leal, J. F., Esteves, V. I. & Santos, E. B. H. BDE-209: Kinetic Studies and Effect of Humic Substances on Photodegradation in Water. (2013).
  50. Hamadani, M., Akbari, A. & Jabbari, V. Electrospun titanium dioxide nanofibers: Fabrication, properties and its application in photo-oxidative degradation of methyl orange (MO). *Fibers Polym.* **12**, 880–885 (2011).
  51. Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y. & Yang, D. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceram. Int.* **41**, 2502–2511 (2015).
  52. Ren, L., Qi, X., Liu, Y., Huang, Z., Wei, X., Li, J., Yang, L. & Zhong, J. Upconversion-P25-graphene composite as an advanced sunlight driven photocatalytic hybrid material. *J. Mater. Chem.* **22**, 11765 (2012).
  53. Zhang, Y., Tang, Z., Fu, X. & Xu, Y. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub>-graphene truly different from other TiO<sub>2</sub>-carbon composite materials? *ACS Nano* **4**, 7303–14 (2010).
  54. Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R. & Oskam, G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anátase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **19**, 145605 (2008).
  55. Hanaor, D. a H. & Sorrell, C. C. Review of the anátase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).

56. Zhang, Q., He, Y. Q., Chen, X. G., Hu, D. H., Li, L. J., Yin, T. & Ji, L. L. Structure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide intercalated composite. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 331–339 (2011).
57. Walter, D. *Primary Particles - Agglomerates - Aggregates. Nanomaterials* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013). doi:10.1002/9783527673919.ch1
58. Pal, M., Pal, U., Jiménez, J. M. G. Y. & Pérez-Rodríguez, F. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO<sub>2</sub>:Eu nanophosphors. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1 (2012).
59. Chen, D., Zhu, Q., Lv, Z., Deng, X., Zhou, F. & Deng, Y. Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3129–3134 (2012).
60. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–959 (2007).
61. Stankovich, S., Dikin, D. a., Piner, R. D., Kohlhaas, K. a., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
62. Lambert, T. N., Chavez, C. A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T. J., Wheeler, D. R. & Huber, D. L. Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19812–19823 (2009).
63. Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. a. & Jorio, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
64. Zheng, M., Gu, M., Jin, Y. & Jin, G. Preparation, structure and properties of TiO<sub>2</sub>-PVP hybrid films. *Mater. Sci. Eng. B* **77**, 55–59 (2000).
65. Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J. & Hur, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* **170**, 226–232 (2011).
66. Nethravathi, C. & Rajamathi, M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **46**, 1994–1998 (2008).
67. Gong, Z., Tang, D. & Guo, Y. The fabrication and self-flocculation effect of hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles grafted with poly(N-isopropylacrylamide) at ambient temperature via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J. Mater. Chem.* **22**, 16872 (2012).
68. Ivanda, M., Musić, S., Popović, S. & Gotić, M. XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction. *J. Mol. Struct.* **480-481**, 645–649 (1999).
69. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. & Muilenberg, G. E. *Handbook*

- of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Surface And Interface Analysis* **3**, (Perkin-Elmer Corporation, 1981).
70. Erdem, B., Hunsicker, R. a, Simmons, G. W., Sudol, E. D., Dimonie, V. L. & El-aasser, M. S. XPS and FTIR Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir* **17**, 2664–2669 (2001).
  71. Liu, B., Liu, L.-M., Lang, X.-F., Wang, H.-Y., Lou, X. W. & Aydil, E. S. Doping high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2592 (2014).
  72. Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q. & Yang, D. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2741–2746 (2007).
  73. Leostean, C., Stefan, M., Pana, O., Cadis, a. I., Suci, R. C., Silipas, T. D. & Gautron, E. Properties of Eu doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by using organic additives. *J. Alloys Compd.* **575**, 29–39 (2013).
  74. Vercaemst, R., Poelman, D., Fiersmans, L., Van Meirhaege, R. L., Laflere, W. H. & Cardon, F. A detailed XPS study of the rare earth compounds EuS and EuF<sub>3</sub>. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **74**, 45–56 (1995).
  75. Schneider, W.-D., Laubschat, C., Nowik, I. & Kaindl, G. Shake-up excitations and core-hole screening in Eu systems. *Phys. Rev. B* **24**, 5422–5425 (1981).
  76. Sin, J. C., Lam, S. M., Satoshi, I., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **148-149**, 258–268 (2014).
  77. Feng, X., Yang, L., Zhang, N. & Liu, Y. A facile one-pot hydrothermal method to prepare europium-doped titania hollow phosphors and their sensitized luminescence properties. *J. Alloys Compd.* **506**, 728–733 (2010).
  78. Pol, V. G., Reisfeld, R. & Gedanken, A. Sonochemical synthesis and optical properties of europium oxide nanolayer coated on titania. *Chem. Mater.* **14**, 3920–3924 (2002).
  79. Conde-Gallardo, A., García-Rocha, M., Hernández-Calderón, I. & Palomino-Merino, R. Photoluminescence properties of the Eu<sup>3+</sup> activator ion in the TiO<sub>2</sub> host matrix. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3436 (2001).
  80. Frindell, K. L., Bartl, M. H., Robinson, M. R., Bazan, G. C., Popitsch, A. & Stucky, G. D. Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls. *J. Solid State Chem.* **172**, 81–88 (2003).
  81. Rodrigues, J., Peres, M., Fernandes, A. J. S., Graça, M. P. F., Sobolev, N. a., Costa, F. M. & Monteiro, T. Structural, optical and magnetic resonance properties of TiO<sub>2</sub> fibres grown by laser floating zone technique. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9143–9147 (2012).
  82. Alves, E., Pinto, J. V., da Silva, R. C., Peres, M., Soares, M. J. & Monteiro, T. Optical

- behaviour of Er doped rutile by ion implantation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **250**, 363–367 (2006).
83. Rodrigues, J., Miranda, S. M. C., Fernandes, a. J. S., Nogales, E., Alves, L. C., Alves, E., Tourbot, G., Auzelle, T., Daudin, B., Méndez, B., Trindade, T., Lorenz, K., Costa, F. M. & Monteiro, T. Towards the understanding of the intentionally induced yellow luminescence in GaN nanowires. *Phys. Status Solidi* **10**, 667–672 (2013).
  84. Pimentel, a., Nunes, D., Duarte, P., Rodrigues, J., Costa, F. M., Monteiro, T., Martins, R. & Fortunato, E. Synthesis of long ZnO nanorods under microwave irradiation or conventional heating. *J. Phys. Chem. C* **118**, 14629–14639 (2014).
  85. Soares, M. R. N., Ferro, M., Costa, F. M. & Monteiro, T. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. *Nanoscale* **7**, 19958–19969 (2015).
  86. Gaya, U. I. & Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 1–12 (2008).
  87. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).
  88. Hauchecorne, B. & Lenaerts, S. Unravelling the mysteries of gas phase photocatalytic reaction pathways by studying the catalyst surface: A literature review of different Fourier transform infrared spectroscopic reaction cells used in the field. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **14**, 72–85 (2013).
  89. Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. & Di Somma, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl. Catal. B Environ.* **170-171**, 90–123 (2015).
  90. Herrmann, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 85–93 (2010).
  91. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
  92. Ohtani, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 157–178 (2010).
  93. Yu, J., Wang, G., Cheng, B. & Zhou, M. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders. *Appl. Catal. B Environ.* **69**, 171–180 (2007).





## III Fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas preparadas por eletrofiação

---

Neste capítulo apresenta-se o trabalho de otimização para a produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples, com adição de lantanídeos e fibras compósitas com nanoestruturas de carbono (NCs). Iniciou-se este trabalho num equipamento de eletrofiação laboratorial, métodos 1 e 2, que serviram de base para o desenvolvimento do método 3, no qual já foi utilizado um equipamento de eletrofiação comercial. Por este último método produziram-se mantas de fibras de TiO<sub>2</sub> com e sem dopagem com lantanídeos e mantas compósitas de ambos. As mantas foram caracterizadas por diversas técnicas e a sua performance fotocatalítica com luz solar simulada foi avaliada através da degradação do corante alaranjado de metilo. De maneira a contextualizar este trabalho, apresenta-se primeiro uma pequena revisão bibliográfica sobre este tema.

# Índice

<b>I</b>	<b>FIBRAS DE TiO<sub>2</sub> SIMPLES E COMPÓSITAS PREPARADAS POR ELETROFILIAÇÃO .....</b>	<b>83</b>
I.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A PRODUÇÃO DE FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> SIMPLES E COMPÓSITAS POR ELETROFILIAÇÃO	
	86	
I.1.1	<i>Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples.....</i>	<i>86</i>
I.1.2	<i>Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> estruturadas.....</i>	<i>89</i>
I.1.3	<i>Fibras de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono.....</i>	<i>92</i>
I.1.3.1	Fibras de TiO <sub>2</sub> /CNTs.....	92
I.1.3.2	Fibras de TiO <sub>2</sub> /Grafeno .....	94
I.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	96
I.2.1	<i>Materiais.....</i>	<i>96</i>
I.2.2	<i>Preparação de fibras simples e compósitas por eletrofiliação .....</i>	<i>97</i>
I.2.2.1	Preparação de fibras no equipamento de eletrofiliação laboratorial .....	99
I.2.2.2	Preparação de fibras no equipamento de eletrofiliação comercial .....	100
I.2.3	<i>Caracterização das mantas.....</i>	<i>103</i>
I.2.3.1	Morfologia e tamanho .....	103
I.2.3.2	Análise térmica.....	103
I.2.3.3	Difração de raios X (DRX) .....	103
I.2.3.4	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	103
I.2.3.5	Espectroscopia de Raman .....	104
I.2.3.6	Ensaio fotocatalítico .....	104
I.2.3.7	Espectroscopia de fotoluminescência.....	104
I.3	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS .....	104
I.3.1	<i>Testes preliminares e comparação dos métodos utilizados para produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas.....</i>	<i>104</i>
I.3.2	<i>Obtenção e caracterização de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas utilizando o equipamento de eletrofiliação comercial e condições otimizadas .....</i>	<i>118</i>
I.3.3	<i>Obtenção e caracterização de fibras compósitas de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono..</i>	<i>126</i>
I.3.3.1	Análise Morfológica das Fibras TiO <sub>2</sub> -CNT .....	126
I.3.3.2	Análise Morfológica das Fibras TiO <sub>2</sub> -GO.....	130
I.3.3.3	Análise do comportamento térmico das fibras compósitas .....	135
I.3.3.4	Análise por Difração de raios X.....	137
I.3.3.5	Análise por radiação Ultravioleta-Visível .....	138
I.3.3.6	Análise por espectroscopia de Raman .....	141
I.3.3.7	Ensaio fotocatalítico .....	142

I.3.4	<i>Obtenção e caracterização das fibras de TiO<sub>2</sub> preparadas na presença de lantanídeos.....</i>	<i>145</i>
I.3.4.1	Análise morfológica das Fibras com lantanídeos .....	145
I.3.4.2	Análise da Fotoluminescência das mantas dopadas com Európio .....	149
I.3.4.3	Ensaio fotocatalítico .....	151
I.4	CONCLUSÕES .....	152
I.5	REFERÊNCIAS .....	154

## **III.1 Breve revisão bibliográfica sobre a produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas por eletrofiação**

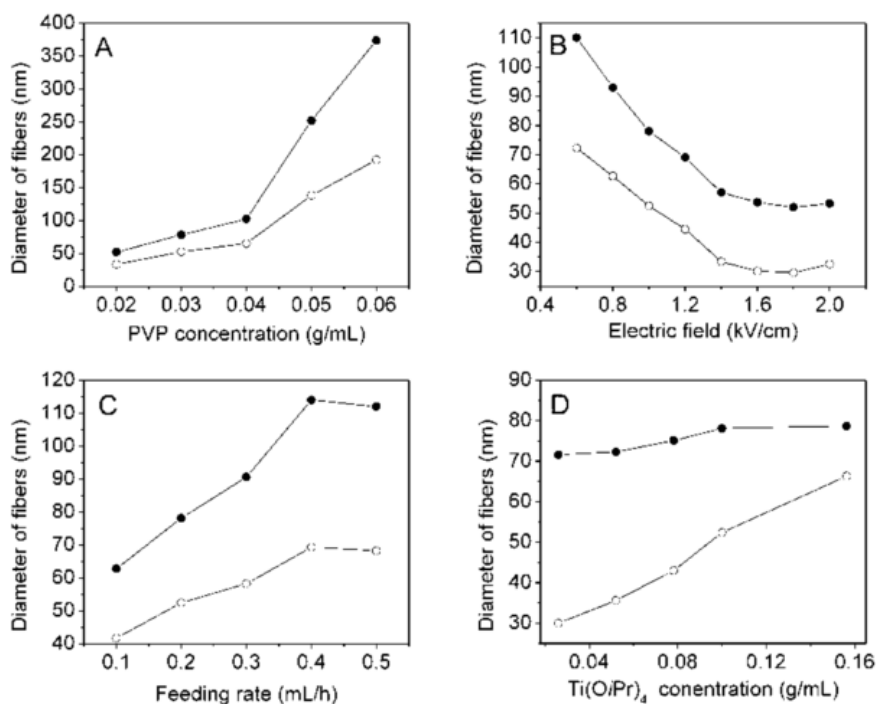
### **III.1.1 Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples**

A formação de fibras puras de TiO<sub>2</sub> por eletrofiação pode ser alcançável pela via sol-gel. O método consiste na mistura de um precursor de sol-gel (por exemplo, isopropóxido de titânio<sup>1</sup> ou butóxido de titânio<sup>2</sup>) com um polímero compatível (por exemplo, polivinilpirrolidona (PVP)<sup>3</sup> ou acetato de polivinil (PVA)<sup>4</sup> em solvente adequado.

A produção de TiO<sub>2</sub> por eletrofiação, diretamente a partir dos seus precursores, é uma tarefa difícil devido à transição muito rápida de sol a gel, sendo complicado controlar a viscosidade da solução, parâmetro muito importante na eletrofiação<sup>5,6</sup>. No entanto, apesar de ser complexo, é possível obter fibras de TiO<sub>2</sub> por eletrofiação, diretamente a partir do precursor de sol-gel, recorrendo ao controlo rigoroso da quantidade de água presente na solução inicial.<sup>7</sup> De referir que as fibras de TiO<sub>2</sub> assim obtidas têm de ser sujeitas a um tratamento térmico (calcinação) para se obter TiO<sub>2</sub> cristalino.<sup>3-6,8-11</sup>

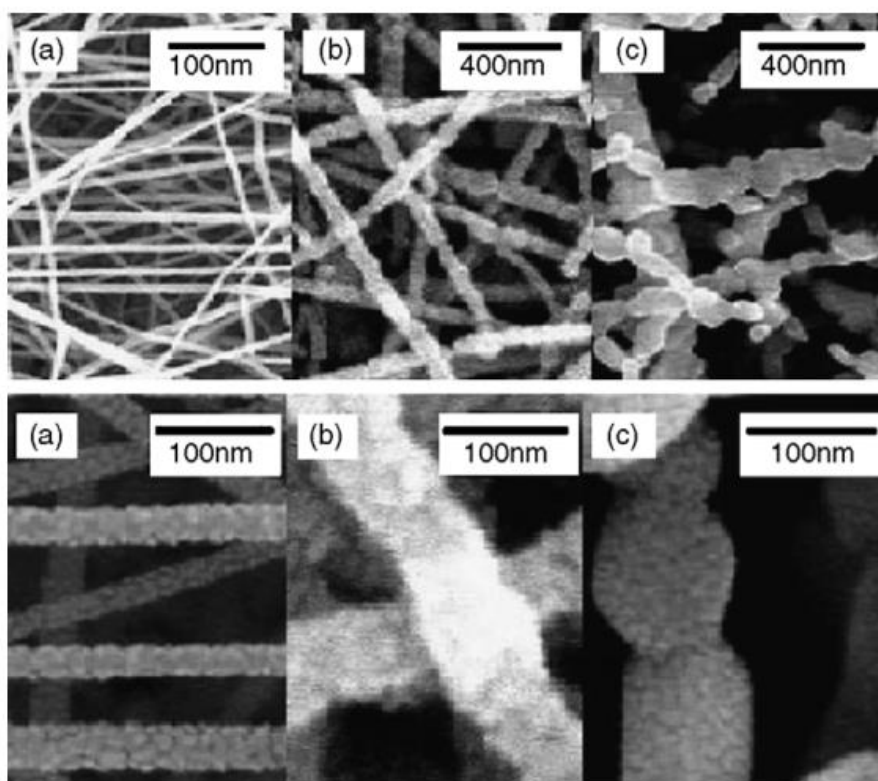
Em 2003 Li e Xia<sup>3</sup> propuseram um método simples e versátil para produzir fibras de TiO<sub>2</sub> através do uso de uma solução alcoólica de polivinilpirrolidona (PVP), que atua como suporte para o precursor de TiO<sub>2</sub>. Depois de eletrofiar a solução num jato fino, o precursor inicia a hidrólise através da reação com a humidade presente no ar circundante e forma uma rede gelificada contínua dentro da matriz polimérica. O resultado é um conjunto de fibras inorgânicas/poliméricas compósitas que, após calcinação (tipicamente a 500 °C), se transforma em fibras de TiO<sub>2</sub>. Os mesmos autores analisaram a influência de vários parâmetros experimentais no diâmetro das fibras obtidas tal como está resumido na Figura III-1. Quando a concentração do polímero ou o fluxo aumentam, o diâmetro das fibras aumenta também, enquanto que voltagens mais elevadas produzem fibras mais finas. Um

comportamento interessante foi observado pela variação da concentração da solução de sol-gel inicial: embora as fibras eletrofiadas não apresentem variação de diâmetro significativa após a eletrofiação, após a calcinação o diâmetro das fibras aumenta com o aumento da concentração do precursor. Este comportamento é facilmente explicado pela maior quantidade de material inorgânico presente na fibra.<sup>3</sup>



**Figura III-1: Influência dos vários parâmetros do processo experimental no diâmetro das fibras: a) concentração de PVP; b) força do campo elétrico; c) fluxo da solução etanólica e d) concentração do alcóxido de titânio (Ti(OiPr)<sub>4</sub>).<sup>3</sup>**

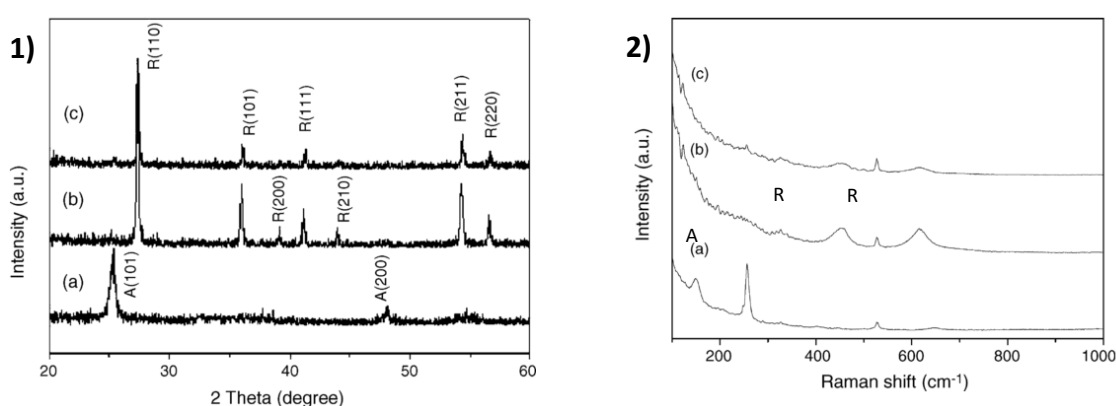
O processo de calcinação e a temperatura a que esta ocorre altera a morfologia e a estrutura cristalina das fibras obtidas. Zhao *et al*<sup>2</sup> observaram que fibras calcinadas a 600 °C são mais rugosas do que as calcinadas a 400 °C devido ao processo de decomposição do polímero (neste caso o PVP). Quando a temperatura de calcinação aumentou até aos 800 °C, o tamanho de partícula aumentou devido ao aumento da cristalização e à coalescência dos grãos formando fibras irregulares (Figura III-2).



**Figura III-2: Imagens de SEM de nanofibras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a: a) 400, b) 600, e c) 800 °C.<sup>2</sup>**

Os mesmos autores verificaram que a fase cristalina do TiO<sub>2</sub> presente após calcinação a 400 °C é a anátase, ocorrendo uma mudança gradual de anátase para a fase cristalina rutilo entre os 600 °C e os 800 °C (Figura III-3 -1). A transformação anátase-rutilo é ainda mais evidente no espectro de Raman (Figura III-3 -2), onde se pode observar que a transformação estrutural do TiO<sub>2</sub> é caracterizada pela atenuação da frequência mais baixa do modo Eg da anátase a 145 cm<sup>-1</sup> e pelo aparecimento de modos associados ao rutilo a 454 e 610 cm<sup>-1</sup>. É importante lembrar que o TiO<sub>2</sub> tem três fases naturais, anátase, rutilo e brookite; a anátase é tetragonal ( $D_{4h}^{19}$ ) com duas unidades TiO<sub>2</sub> por célula unitária e seis modos de Raman ativos ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3Eg$ ), a fase rutilo é tetragonal ( $D_{4h}^{19}$ ) com duas unidades-fórmula TiO<sub>2</sub> por célula unitária e quatro modos de Raman ativos ( $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + Eg$ ) e, por sua vez, a fase brookite é ortorrômbica ( $D_{2h}^{15}$ ), tem oito unidades de TiO<sub>2</sub> por célula unitária e quatro modos de Raman ativos ( $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ).

Nas nanofibras, a temperatura de transformação das fases cristalinas é mais baixa que a temperatura para a mesma transformação em pós ou filmes finos. Na teoria da transformação de fase do TiO<sub>2</sub>, duas ligações Ti-O quebram na estrutura da anátase para permitir o rearranjo de Ti-O no octaedro de maneira a formar a fase de rutilo. A quebra destas ligações é acelerada por defeitos na rede cristalina e pelo confinamento imposto pelas nanofibras. As fibras também apresentam um maior rácio superfície/volume do que os filmes finos o que permite quebrar mais facilmente as ligações.<sup>2</sup>



**Figura III-3: 1) Difractogramas de raios X de nanofibras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a a) 400, b) 600, e c) 800°C durante 3h ao ar (A: anátase; R: rutilo); 2) Espectro de Raman de nanofibras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a a) 400, b) 600, e c) 800°C.<sup>2</sup>**

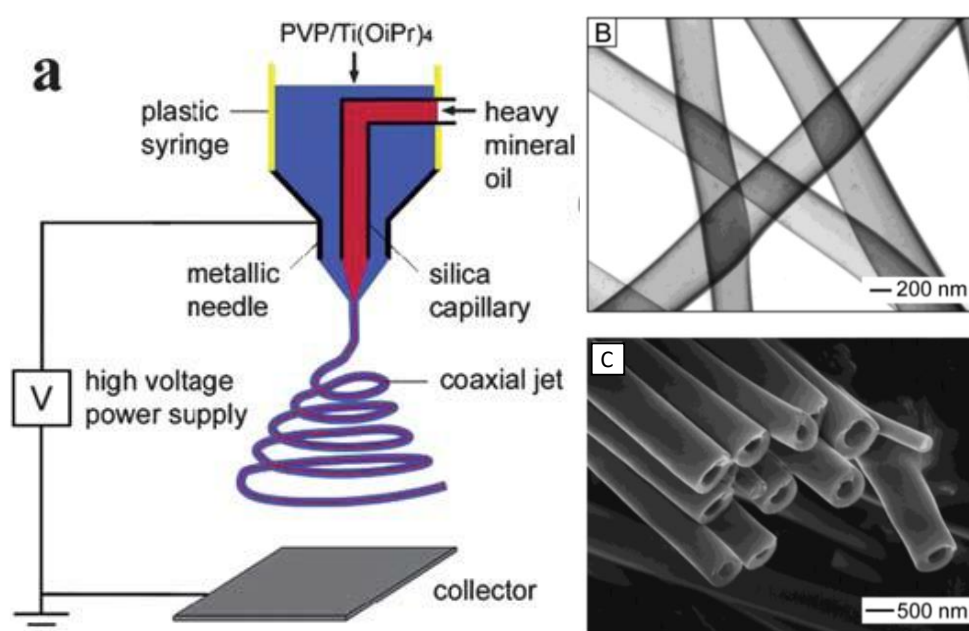
### III.1.2 Produção de fibras de TiO<sub>2</sub> estruturadas

A técnica de eletrofiação permite obter fibras com diversos graus de complexidade quer ao nível da própria fibra, quer ao nível do arranjo entre fibras, tal como referido no Capítulo I desta tese.

Assim e em relação à complexidade da fibra, Xia *et al.*<sup>12</sup> conseguiram produzir fibras de TiO<sub>2</sub> ocas (Figura III-4b e c) por eletrofiação através do uso de uma fieira coaxial. A configuração do sistema de eletrofiação coaxial é mostrada na Figura III-4a, baseando-se na utilização de dois líquidos imiscíveis que passam por uma fieira formada por dois capilares coaxiais com

diferentes diâmetros. De seguida é feita a remoção seletiva do interior da fibra para formar as fibras ocas.

Neste caso as variáveis que afetam a morfologia das fibras são as mesmas da eletrofiação convencional, mas devem ser tidos em conta o grau dissimilar entre o fluido interior e exterior, em termos de composição, propriedades físicas e reológicas.<sup>13</sup>

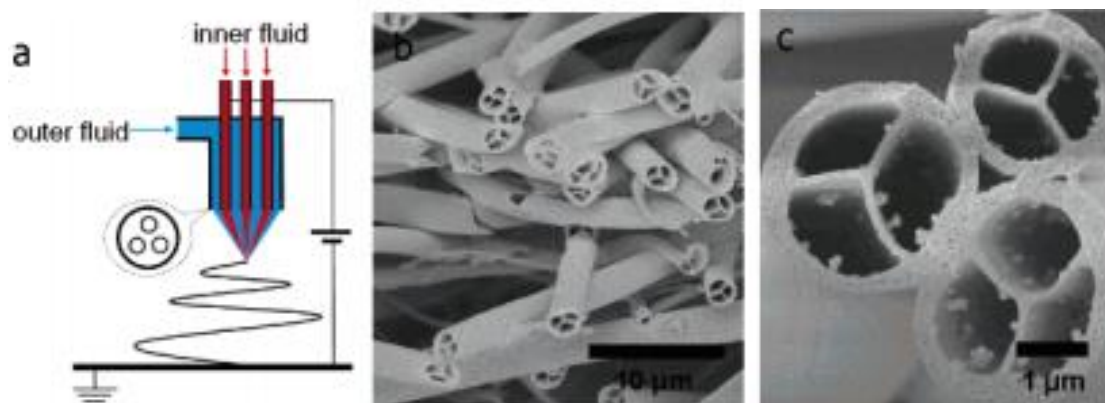


**Figura III-4: a) Representação esquemática de uma montagem para eletrofiação coaxial; b) e c) imagens de SEM dos tubos ocas de  $\text{TiO}_2$ .<sup>12</sup>**

O desenvolvimento de uma fieira contendo vários capilares metálicos colocados paralelamente dentro da seringa, permitiu a criação de fibras ocas multicanal.<sup>12</sup> Na Figura III-5a os fluidos imiscíveis interior e exterior (a vermelho parafina e a azul a solução  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ) são dispensados individualmente através de capilares independentes. Assim que o potencial elétrico apropriado é aplicado, um jato é expelido do vértice da gota e forma-se uma manta fibrosa no coletor; após remoção do polímero interno são formadas as fibras de  $\text{TiO}_2$  ocas multicanal (Figura 5b e c). Estas fibras, quando foram testadas como



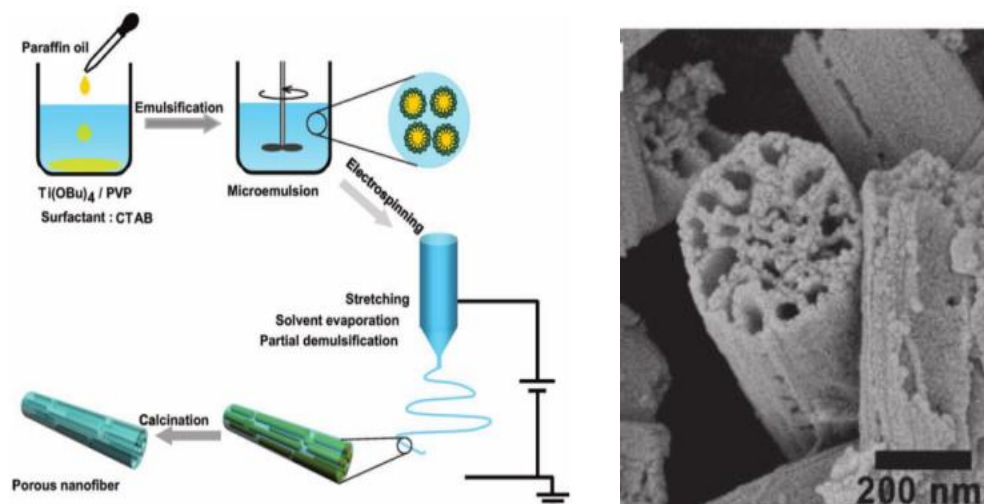
fotocatalisadores de acetaldeído em fase gasosa, apresentaram um fenômeno interessante: a atividade fotocatalítica aumentou com o aumento do número de canais.<sup>14,15</sup>



**Figura III-5: a) Ilustração esquemática do sistema de três canais; b) vista lateral dos tubos após remoção da parte orgânica; c) ampliação.<sup>14</sup>**

A produção destas nanofibras estruturadas recorre ao uso de fieiras complexas e necessita de múltiplas entradas de fluidos, o que inevitavelmente aumenta a dificuldade e diminui, em certa medida, a aplicabilidade desta técnica. Alternativamente, o método de eletrofiação de emulsões pode encapsular materiais funcionais em fibras de maneira a formar estruturas *core-shell* sem a necessidade de fieiras complexas.<sup>16,17</sup>

Por exemplo, nanofibras estruturadas e porosas de TiO<sub>2</sub> podem ser fabricadas por eletrofiação de microemulsões.<sup>18</sup> A microemulsão é preparada misturando o precursor de titânio com parafina, surfatante e o solvente adequado. A microemulsão é eletrofiada recorrendo a um campo elétrico elevado apropriado para fazer nanofibras. Após remoção da parte orgânica por calcinação são obtidas fibras estruturadas e porosas de TiO<sub>2</sub>, como pode ser observado na Figura III-6.



**Figura III-6:** a) Esquema do procedimento para a fabricação das nanofibras porosas pelo método “microemulsion electrospinning”; b) Imagem de SEM das fibras de TiO<sub>2</sub> porosas.<sup>18</sup>

### III.1.3 Fibras de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono

A fotocatalise promovida por semicondutores tem aplicações importantes no tratamento de poluição ambiental e na produção de energia sustentável. O TiO<sub>2</sub> é um dos materiais mais bem estudados em fotocatalise mas falha por ter baixa eficiência e uma faixa curta de resposta à luz. A combinação de TiO<sub>2</sub> com nanomateriais de carbono melhora as propriedades gerais do TiO<sub>2</sub>.<sup>19–23</sup> Têm sido publicados alguns estudos nesta área, abordando o desenvolvimento de fibras de TiO<sub>2</sub> com nanotubos de carbono e, mais recentemente, com grafeno.<sup>9,24–31</sup>

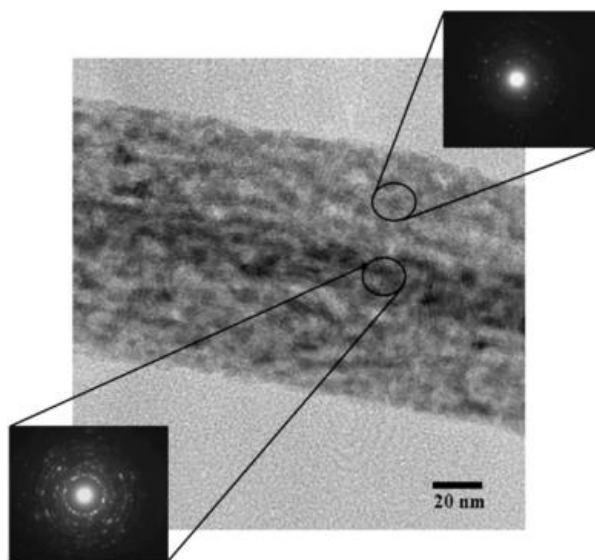
#### III.1.3.1 Fibras de TiO<sub>2</sub>/CNTs

Os nanotubos de carbono (CNTs) têm atraído atenção significativa nos mais variados campos científicos, muito devido às suas propriedades únicas: estruturais, químicas, térmicas e elétricas entre outras.<sup>32</sup> De referir que os CNTs podem ser de camada única, designados por SWCNTs (do inglês single wall carbon nanotubes) ou de camada múltipla, MWCNTs (do inglês multi wall carbon nanotubes). No primeiro caso, o diâmetro dos CNTs

pode ter de 1 a 20 nm e no segundo caso de 10 a 200 nm, sendo o comprimento, em ambos os casos, de 1 a várias centenas de  $\mu\text{m}$ .<sup>33</sup>

Os CNTs têm o potencial de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> devido à sua área superficial elevada com uma grande quantidade de locais ativos, à sua capacidade para retardar a recombinação do par elétron-lacuna e à possibilidade de fazer fotocatalise de luz visível através da modificação da banda proibida ou da sensitivação do catalisador.<sup>34</sup>

A combinação entre CNTs e TiO<sub>2</sub> em compósitos<sup>25,35</sup> favorece a atividade catalítica do material resultante, em relação a nanopartículas puras de TiO<sub>2</sub>, porque os CNTs providenciam um caminho para a transferência de elétrons evitando a recombinação do par elétron-lacuna. Num estudo realizado por Aryal *et al.*<sup>9</sup>, para se poderem produzir fibras compósitas de TiO<sub>2</sub>/CNT através de eletrofiação, os CNTs necessitaram de ser funcionalizados para possuírem uma superfície carregada negativamente. O objetivo é o de permitir a sua dispersão na solução que contém o precursor e o polímero. A Figura III-7 mostra uma micrografia obtida por TEM de um nanotubo de carbono localizado no centro de uma fibra de TiO<sub>2</sub>.



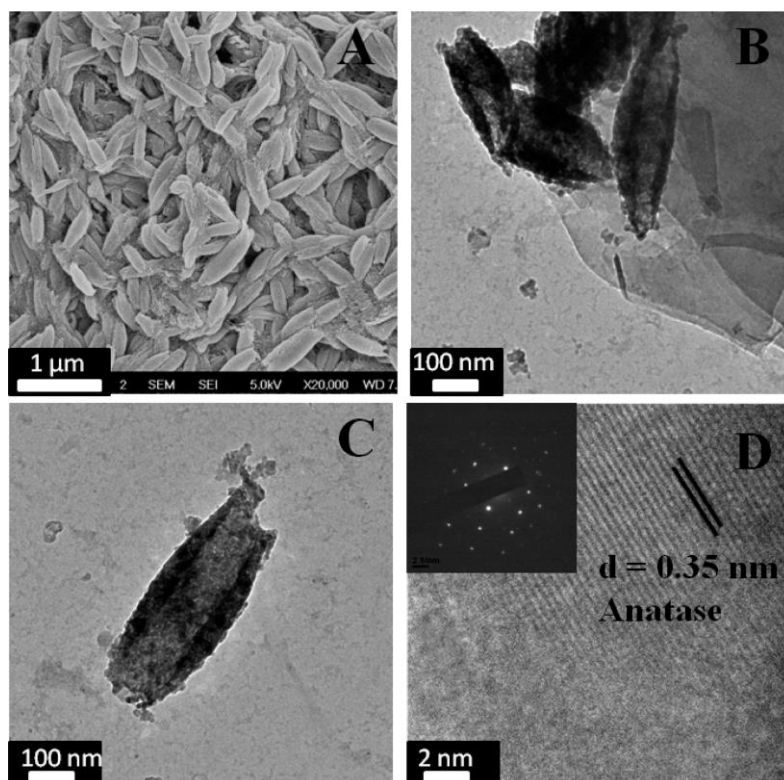
**Figura III-7: Imagem de TEM de uma fibra compósita de TiO<sub>2</sub>/MWCNTs calcinada a 400 °C.<sup>9</sup>**

### III.1.3.2 Fibras de TiO<sub>2</sub>/Grafeno

Nos últimos anos o grafeno emergiu como um dos mais excitantes materiais disponíveis.<sup>36–</sup>

<sup>38</sup> As propriedades do grafeno são interessantes do ponto de vista da fotocatalise, uma vez que as suas folhas são ideais para funcionarem como coletores ou pontes de transporte de elétrons, devido à sua capacidade de transporte eletrónico balístico, isto é, os elétrons conseguem percorrer as folhas de grafeno à temperatura ambiente e sem dispersão a velocidades que excedem os  $15,000 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Além disso, o grafeno tem uma elevada transparência e a sua superfície pode ser modificada quimicamente para permitir o seu uso em materiais compósitos.<sup>39–42</sup>

Asmatulu *et al*<sup>43</sup> prepararam nanofibras compósitas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e nanoflocos de grafeno que resultaram em mantas com super-hidrofobicidade. As fibras foram produzidas por eletrofiação de uma solução de cloreto de polivinil ou poliestireno dissolvidos em dimetilformamida e dimetilacetamida com a adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e nanoflocos de grafeno. As fibras foram obtidas usando um fluxo de 2,5 mL/h, 25 kV DC e uma distância de 25 cm entre o coletor e a fieira.



**Figura III-8:** a) SEM; B) e C) TEM do compósito TiO<sub>2</sub>/grafeno e D) TEM com padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).<sup>44</sup>

Peining *et al*<sup>44</sup> produziram compósitos de TiO<sub>2</sub>/grafeno com forma de grão de arroz através da eletrofiação (Figura III-8). Para tal usaram uma solução com grafeno funcionalizado com CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) disperso numa solução polimérica de acetato de polivinil, ácido acético, alcóxido de titânio e como solvente N,N-dimetil-acetamida. A solução foi eletrofiada com uma voltagem aplicada de 30 kV obtendo uma manta de fibras compósitas. A morfologia de grão de arroz surgiu após a calcinação a 400 °C durante 1h.

## III.2 Materiais e métodos

Nesta secção, apresentam-se os principais métodos usados com o intuito de conseguir uma suspensão polimérica estável e homogénea e com as características ideais para obter fibras de TiO<sub>2</sub> pela técnica de eletrofiação. Descrevem-se também as metodologias seguidas para a caracterização das mantas nanofibrosas obtidas pelo método de eletrofiação selecionado.

Em relação à preparação de fibras compósitas de TiO<sub>2</sub> com NCs, inicialmente testou-se a adição de ambas as NCs (CNTs e GO) às soluções usadas para a eletrofiação. Durante a execução experimental verificou-se uma maior dificuldade de dispersão e estabilização dos CNTs nas respetivas soluções, não se conseguindo obter mantas de fibras com composição homogénea. Por este motivo, e após o trabalho de otimização inicial, avançou-se apenas com o estudo das mantas compósitas preparadas com GO.

### III.2.1 Materiais

Os reagentes usados para a preparação dos materiais referidos neste capítulo foram: butóxido de titânio (IV), nitrato de európio (III) pentahidratado, nitrato de gadolínio (III) hexahidratado, nitrato de itérbio (III) pentahidratado, ácido acético glacial (99,8%) e a polivinilpirrolidona (Mw=1,300,000) todos eles adquiridos à Sigma Aldrich. O etanol absoluto foi adquirido à AppliedChem.

Os nanotubos de carbono e o óxido de grafeno usados foram preparados de acordo com o procedimento descrito no capítulo II (§II.2.2 e §II.2.3).

### III.2.2 Preparação de fibras simples e compósitas por eletrofiação

O método inicial para preparação das fibras baseou-se em trabalhos experimentais anteriormente descritos na literatura.<sup>2,4,8,10,45,46</sup> Foi escolhida a polivinilpirrolidona (PVP) como polímero devido à sua elevada solubilidade em água e álcoois, para além de apresentar boa compatibilidade com os precursores de titânio, nomeadamente alcóxidos de titânio.<sup>2</sup> O n-butóxido de titânio (IV) (TNB) foi escolhido como precursor de  $\text{TiO}_2$  e o etanol absoluto como solvente.

Foram usados dois equipamentos de eletrofiação diferentes. Os primeiros testes foram efetuados num equipamento de eletrofiação construído no laboratório (Figura III-9), constituído por uma fonte de alta tensão (Spellman CZE 1000R) ligada a uma seringa com uma agulha metálica controlada por bomba de infusão (Harvard apparatus PHD 2000) e a terra ligada ao coletor, que neste caso é um tambor rotativo.

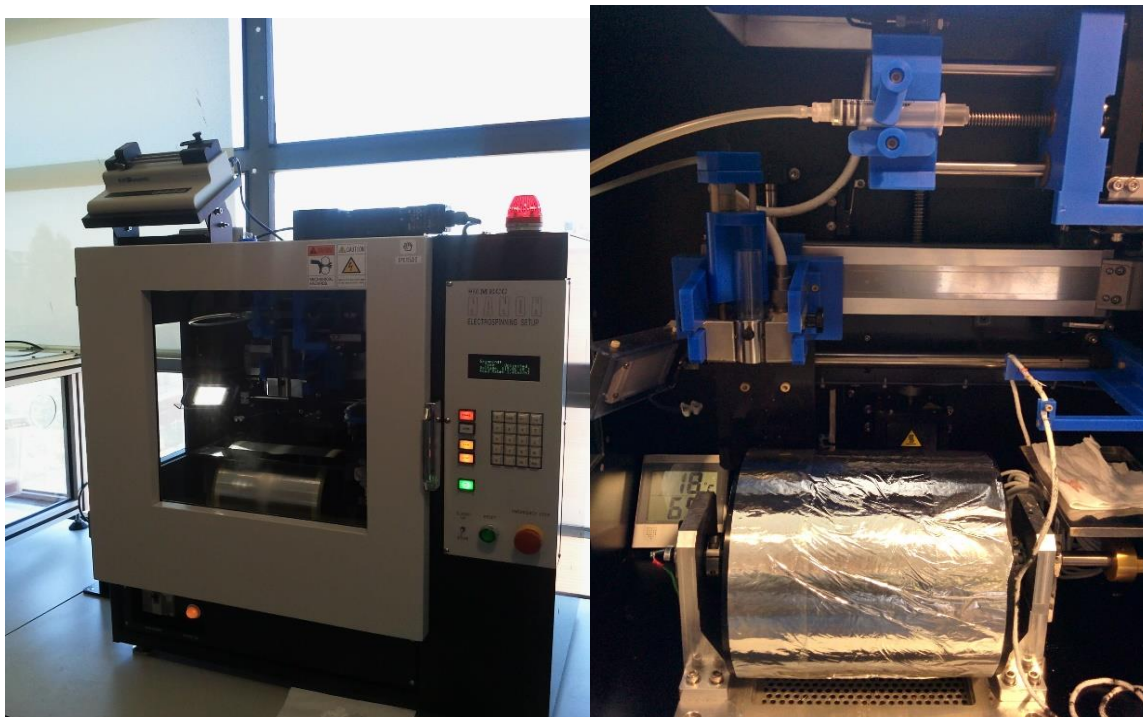


**Figura III-9: Equipamento de eletrofiação laboratorial.**

O segundo equipamento foi um equipamento de eletrofiação comercial, NANON-01A da MECC CO.,LTD. (Figura III-10). A principal diferença entre os dois equipamentos reside na colocação do coletor, enquanto no sistema artesanal o coletor está colocado

horizontalmente em relação à agulha, no sistema comercial o coletor está por baixo da agulha, numa disposição vertical. O sistema comercial possui um sistema automático de limpeza da agulha e permite o movimento da agulha num eixo paralelo ao tambor, conseguindo-se assim uma maior uniformidade na espessura da manta.

A utilização destes dois equipamentos deveu-se ao facto de no início do trabalho experimental apenas estar disponível o equipamento laboratorial, tendo sido adquirido o equipamento comercial no decorrer deste trabalho de tese.



**Figura III-10: Eletrofiação NANON-01A da MECC CO., LTD.**

São descritos de seguida os métodos experimentais seguidos para a produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas resultantes de todo o trabalho de otimização dos diferentes parâmetros da eletrofiação. De referir que durante este processo, a otimização baseou-se fundamentalmente na visualização das mantas produzidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). À medida que se aumentou a complexidade das dispersões a eletrofiar, ao nível dos seus constituintes, foram usadas outras técnicas de caracterização como a



termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e absorção no ultravioleta-visível (UV).

#### **III.2.2.1 Preparação de fibras no equipamento de eletrofiação laboratorial**

O primeiro método foi desenvolvido para testar os parâmetros a usar para a eletrofiação. Foram testadas duas soluções de PVP uma com TNB e outra sem TNB. A preparação da solução para eletrofiação foi efetuada num copo de 50 mL com agitação magnética e seguiu as seguintes etapas:

- 1) PVP foi dissolvido em etanol a 14% (m/m) de PVP/etanol absoluto;
- 2) À solução de PVP/etanol foi adicionado o precursor de titânio, TNB, de modo a obter uma relação de 37% (m/m) Ti/PVP;
- 3) Após 30 minutos de agitação magnética a solução foi transferida para uma seringa.

Neste método foi utilizado o sistema de eletrofiação laboratorial, de acordo com as condições otimizadas seguintes:

- a) Fluxo de 3 mL/h para as fibras de PVP;
- b) Fluxo de 0,6 mL/h para as fibras de PVP-TNB;
- c) A voltagem aplicada foi de 15 kV;
- d) Coletor de tambor com uma velocidade de 450 rpm;
- e) Distância entre o coletor e a agulha foi de 8 cm;
- f) Parâmetros ambientais como a temperatura e humidade não foram possíveis de controlar.

Para a preparação de fibras compósitas, isto é, com introdução das NCs, procurou-se encontrar a melhor forma de dispersar as NCs na solução a eletrofiar de modo a obter uma solução estável durante o processo de eletrofiação, seguindo as metodologias referidas na

bibliografia. Para tal, recorreu-se à técnica de ultrassons para as dispersar em ácido acético, antes da adição à solução usada para a eletrofiação.

A preparação da solução para eletrofiação com a adição das NCs pode resumir-se de acordo com os passos seguintes:

Em copos de 50 mL com agitação magnética prepararam-se 2 soluções:

- 1) Solução 1- Dissolução de 2,6 g de PVP em 20 mL de etanol absoluto;
- 2) Dispersão das NCs (1,05 mg) em ácido acético (2 mL) por ultrassons durante 30 minutos.
- 2) Solução 2- Mistura de 1,5 mL de TNB, 2 mL de ácido acético (com ou sem NCs) e 1 mL de etanol absoluto;
- 3) À solução 2 foi adicionado o volume de 3,5 mL da solução 1.

Numa primeira abordagem prepararam-se soluções poliméricas com adição de 0,5 % (m/m) de GO ou de 0,5 % (m/m) CNTs em relação a massa de Ti. Optou-se por começar com a introdução de uma quantidade pequena de NCs, neste caso 0,5 % (m/m), com o objetivo de ir incrementando a complexidade da mistura sem introduzir grandes variações no processo de eletrofiação. Esta percentagem foi escolhida por ter sido referida por Zhang *et al.*<sup>47</sup> e demonstrado aumento da atividade fotocatalítica em relação ao TiO<sub>2</sub> puro.

### **III.2.2.2 Preparação de fibras no equipamento de eletrofiação comercial**

As condições otimizadas para o processo de eletrofiação no equipamento novo foram as seguintes:

- a) Fluxo de 1 mL/min;
- b) Voltagem de 15 kV;
- c) Coletor de tambor, placa e disco;
- d) A distância entre o coletor e a agulha de 10 cm;
- e) Sem controlo de temperatura e humidade.

Neste caso o equipamento de eletrofiação comercial dispõe de vários coletores que foram testados. O coletor tambor (similar ao usado no equipamento de eletrofiação laboratorial), um coletor em forma de placa e um disco (Figura III-11).



**Figura III-11: Diferentes coletores utilizados: a) coletor tambor, b) placa e c) disco.**

Nesta fase do trabalho experimental e de acordo com os resultados que se foram obtendo (discutidos na secção seguinte) tentou-se minimizar os erros experimentais observados no método anterior, relacionados com a medição de um volume pequeno da solução de TNB que se apresenta muito viscosa, passando por isso a pesar-se a quantidade de TNB. Tentou-se simplificar a preparação da solução a eletrofiar mantendo-a homogénea.

Numa lógica de complexidade crescente do sistema, neste método foi já acrescentado o sal de lantanídeo em algumas das soluções a eletrofiar.

Assim a preparação das soluções para eletrofiação passou a ser feita num balão de 25 mL de fundo redondo com agitação magnética seguindo os passos seguintes:

- 1) As nanoestruturas de carbono foram dispersas numa mistura contendo 5 mL de etanol absoluto e 1 mL de ácido acético recorrendo a ultrassons;
- 2) Adicionaram-se 1,87 g de TNB à suspensão seguido de agitação durante 30 minutos;
- 3) O lantanídeo na forma de nitrato (55,86 mg para o nitrato de európio) foi adicionado à solução anterior seguido de agitação magnética durante 30 minutos;
- 4) Finalmente foram adicionados 0,49 g de PVP, novamente com agitação magnética durante 30 minutos.

Os CNTs revelaram-se particularmente difíceis de dispersar na solução, embora estes tenham sido funcionalizados com grupos carboxílicos que apresentam fraca dispersabilidade em etanol.<sup>48</sup>

Testou-se primeiro a capacidade de introduzir as NCs com duas concentrações distintas de 1% e 10% (m/m) da massa de Ti. A concentração máxima de 10% foi escolhida porque acima deste valor torna-se difícil de dispersar as NCs; mesmo a 10% a dispersão dos nanotubos de carbono não foi a ideal. Aumentou-se a concentração mínima de 0,5% (§III.2.2.2) para 1%, para aumentar a possibilidade de visualizar as NCs por SEM.

Embora a adição do PVP funcione como estabilizante ao providenciar uma estabilização estérica<sup>49</sup> das NCs, na preparação das soluções com NCs observou-se tendência para aglomeração das NCs, especialmente dos CNTs. Esta aglomeração originou a deposição das NCs no fundo da seringa usada na eletrofiação. Experimentalmente, para tentar reduzir este efeito, foi diminuída a quantidade de solução presente na seringa, mantendo-se a restante solução em agitação, minimizando o volume de solução onde pode haver deposição das NCs.

Optou-se por tentar a dopagem das fibras de TiO<sub>2</sub> com európio (TiO<sub>2</sub>:Eu), gadolínio (TiO<sub>2</sub>:Gd), e itérbio (TiO<sub>2</sub>:Yb), lantanídeos com 3 tamanhos de raio iónico distintos, respetivamente 0,947 Å, 0,938 Å e 0,868 Å.<sup>50</sup> As fibras foram dopadas até um máximo de 3% (molar) de lantanídeo em relação ao titânio, considerado o máximo para o qual existe um máximo de intensidade de luminescência.<sup>45</sup>

Mantas compósitas de TiO<sub>2</sub>:Eu com adição de 10% (m/m) de GO foram também produzidas segundo este método. A justificação para se usar apenas o európio deveu-se a ser o único lantanídeo que poderia ser analisado por fotoluminescência nos equipamentos disponíveis para o efeito. O equipamento usa um detetor que apenas mede no visível, enquanto que o itérbio e o gadolínio emitem no infravermelho próximo e no ultravioleta, respectivamente.<sup>51,52</sup>

As fibras obtidas pelos métodos acima descritos foram posteriormente calcinadas para eliminar o polímero e obter fibras de TiO<sub>2</sub> cristalinas. Todas as calcinações foram feitas ao

ar, com rampa de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C por minuto e duas horas de patamar à temperatura máxima.

### **III.2.3 Caracterização das mantas**

#### **III.2.3.1 Morfologia e tamanho**

A morfologia e o tamanho foi analisado usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II. A análise de STEM foi feita no mesmo equipamento em modo de transmissão com uma energia de 30 KV. A amostra foi preparada do seguinte modo: as fibras foram colocadas num eppendorf com 1mL de etanol agitadas repetidamente e uma gota desta solução foi colocada numa grelha de TEM.

O diâmetro das fibras foi medido em três imagens de SEM diferentes, perfazendo um total de 100 medições, as medições foram efetuadas através do programa ImageJ<sup>53</sup> e o resultado é apresentado como média aritmética  $\pm$  desvio padrão.

#### **III.2.3.2 Análise térmica**

As análises térmicas foram realizadas usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

#### **III.2.3.3 Difração de raios X (DRX)**

Os espectros de DRX foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

#### **III.2.3.4 Espectroscopia ultravioleta-visível**

Os espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

#### **III.2.3.5 Espectroscopia de Raman**

Os espectros de Raman foram adquiridos num equipamento FT Raman RFS 100/S com um laser de Nd:YAG com um comprimento de onda de excitação de 1064 nm.

#### **III.2.3.6 Ensaios fotocatalíticos**

Os ensaios fotocatalíticos foram efetuados no mesmo equipamento e seguindo a mesma metodologia descrita no capítulo II.

#### **III.2.3.7 Espectroscopia de fotoluminescência**

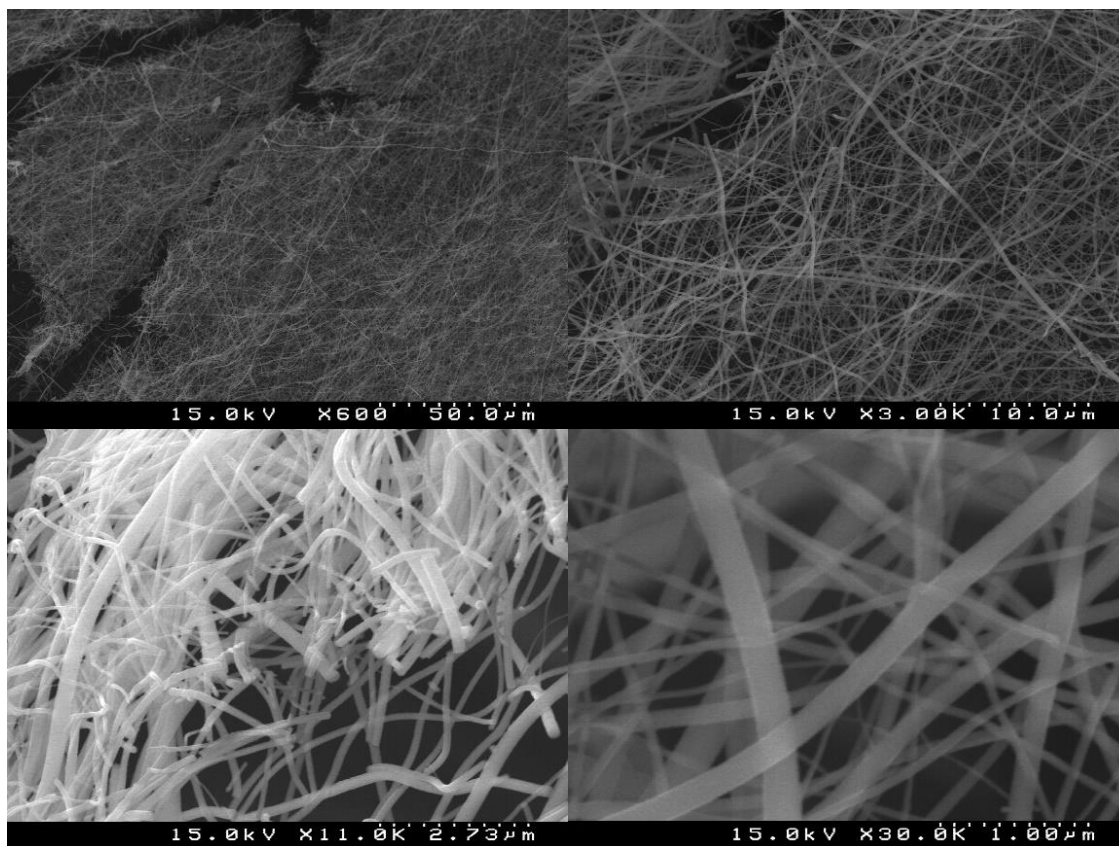
Os espectros de fotoluminescência foram adquiridos à temperatura ambiente com um espectrofluorímetro de excitação com redes de difração duplas, um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928, utilizando um modo de aquisição de face frontal. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xe com 450 W.

### **III.3 Resultados da caracterização das fibras**

#### **III.3.1 Testes preliminares e comparação dos métodos utilizados para produção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas**

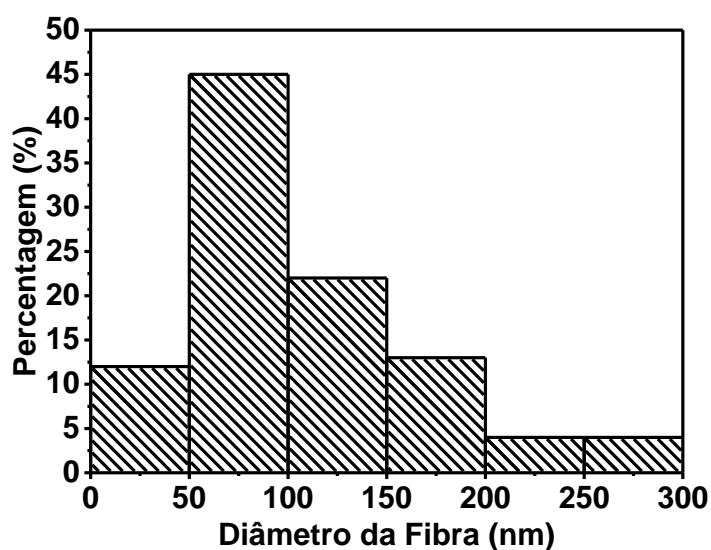
Através do primeiro método utilizando o equipamento de eletrofiação laboratorial, foi possível criar uma manta uniforme de fibras a qual foi facilmente destacada da folha de alumínio que é usada como suporte e protetor do coletor. As fibras de PVP simples produzidas por este método apresentaram uma distribuição de diâmetros entre 25 e 290 nm com um diâmetro médio de  $105 \pm 60$  nm. Como se pode observar nas imagens de SEM

apresentadas na Figura III-12 não é visível a formação de contas e as fibras aparentam estar distribuídas aleatoriamente na manta.



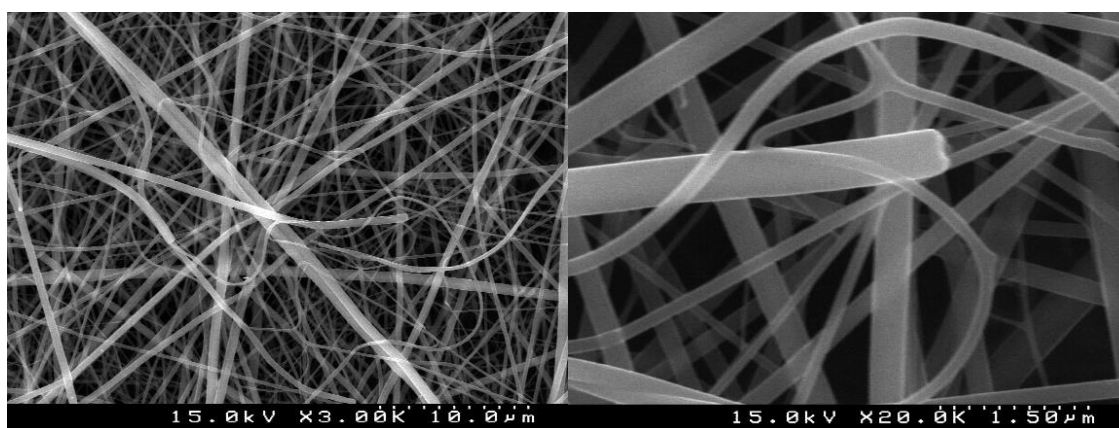
**Figura III-12: Imagens de SEM de fibras de PVP obtidas pelo equipamento de eletrofiação laboratorial (várias ampliações).**

No histograma das fibras de PVP apresentado na Figura III-13 é possível observar que 57% das fibras apresentam um diâmetro abaixo dos 100 nm e que 92% apresentam diâmetro abaixo dos 200 nm.



**Figura III-13: Histograma do diâmetro das fibras de PVP.**

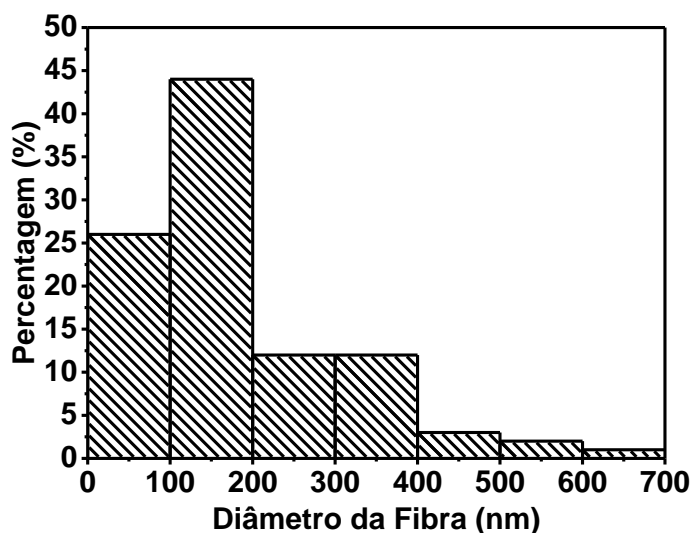
Na Figura III-14 são apresentadas imagens de SEM de fibras de PVP-TNB. As fibras produzidas por eletrofiação a partir da solução de PVP com adição de TNB também originaram uma manta uniforme, sem contos e sem uma orientação específica. A adição do alcóxido de titânio à solução polimérica aumentou o tamanho das fibras em relação às de PVP simples, apresentando estas um diâmetro entre 44 e 660 nm com um diâmetro médio de  $186 \pm 124$  nm.



**Figura III-14: Imagens de SEM de fibras de PVP-TNB obtidas pelo método com o equipamento de eletrofiação laboratorial (várias ampliações).**



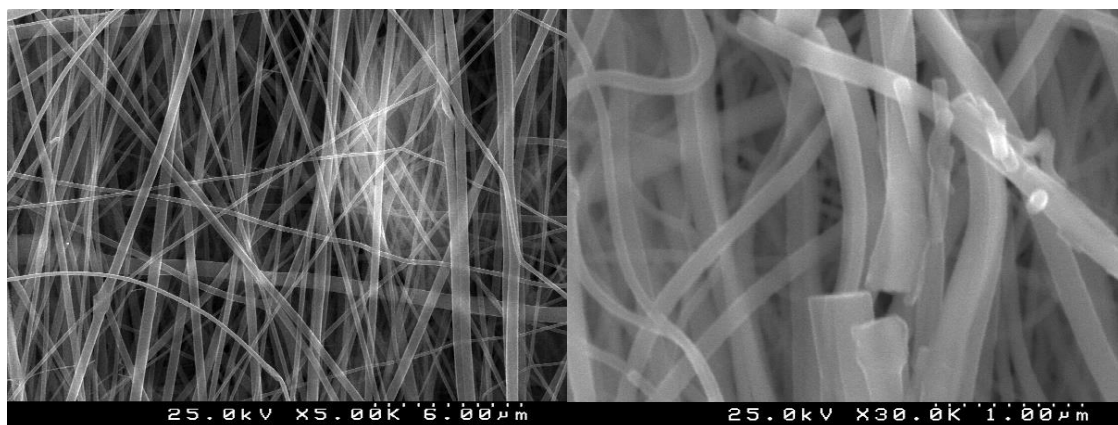
A distribuição dos diâmetros das fibras, representada no histograma da Figura III-15, mostra que 75% das fibras apresentam um diâmetro inferior a 200 nm, e que 5% das fibras têm um diâmetro superior a 400 nm.



**Figura III-15: Histograma do diâmetro das fibras de PVP-TNB.**

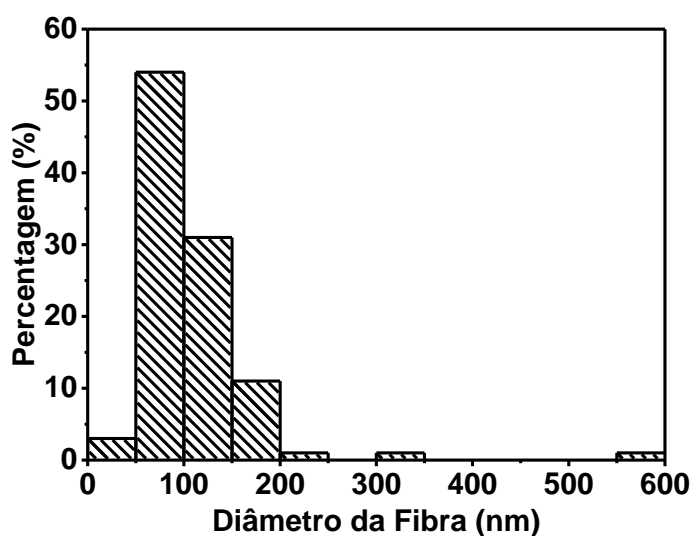
Em conclusão, a metodologia seguida permitiu produzir mantas de PVP e mantas de PVP com TNB por eletrofiação, tendo-se ajustado os parâmetros experimentais adequados para a obtenção das mantas nanofibrosas pretendidas. As mantas com o precursor de titânio (TNB) apresentaram não só um maior diâmetro médio das fibras (105 nm para o PVP e 186 nm para o PVP-TNB), mas também uma maior heterogeneidade que pode ser quantificada pelo aumento do desvio padrão associado à média, de 60 nm do PVP para 124 nm do PVP-TNB).

No caso da produção de mantas de fibras com a adição de NCs, visualmente através das imagens de SEM não foi possível identificar a presença das NCs, quer de GO (Figura III-16) ou de CNT (Figura III-18). Estas amostras foram calcinadas a 500 °C ao ar, com uma rampa de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C por minuto e 1 hora de patamar à temperatura máxima. As fibras de PVP-TNB-GO 0,5% calcinadas têm um diâmetro médio de  $107 \pm 65$  nm que varia entre os 48 a 595 nm.



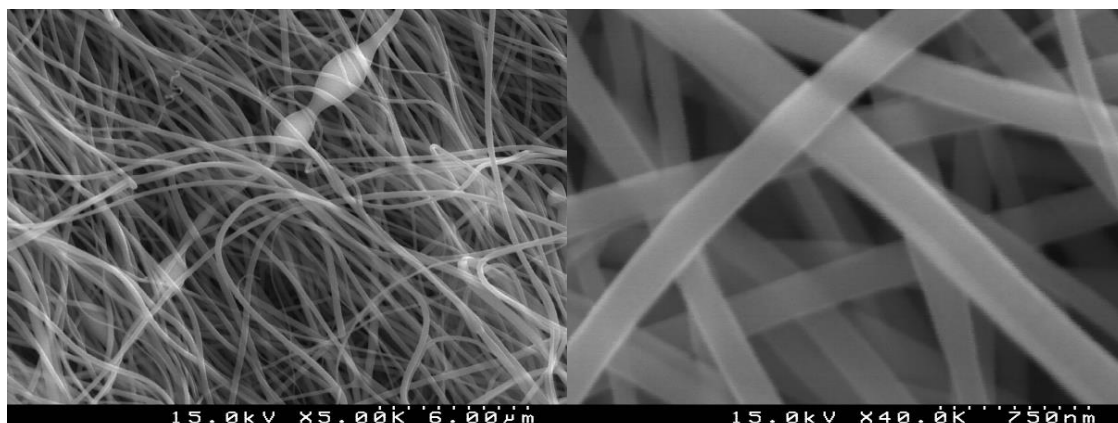
**Figura III-16:** Imagens de SEM de fibras de PVP-TNB-GO 0,5 %, após calcinação a 500 °C.

A manta de fibras de PVP-TNB-GO 0,5 % apresenta uma distribuição relativamente homogênea com 94% das fibras com um tamanho entre os 50 e os 200 nm, mas apresenta algumas fibras com diâmetros muito superiores, de 594 e 316 nm (Figura III-17).



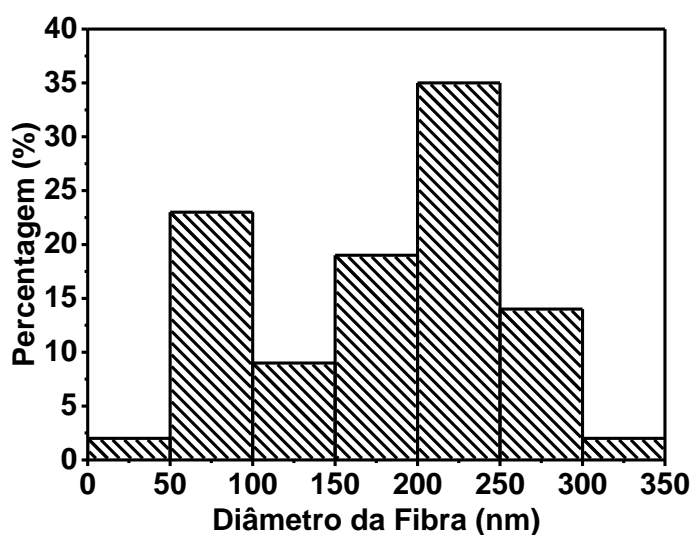
**Figura III-17:** Histograma do diâmetro das fibras de PVP-TNB-GO-0,5% após calcinação a 500°C.

As fibras de PVP-TNB-CNT 0,5% apresentam algumas contas, que podem ser zonas de acumulação de CNTs (Figura III-18). As fibras têm um diâmetro que varia entre os 48 e os 350 nm com um tamanho médio de  $184 \pm 71$  nm.



**Figura III-18:** Imagens de SEM de fibras de PVP-TNB-CNT 0,5 %, após calcinação a 500 °C.

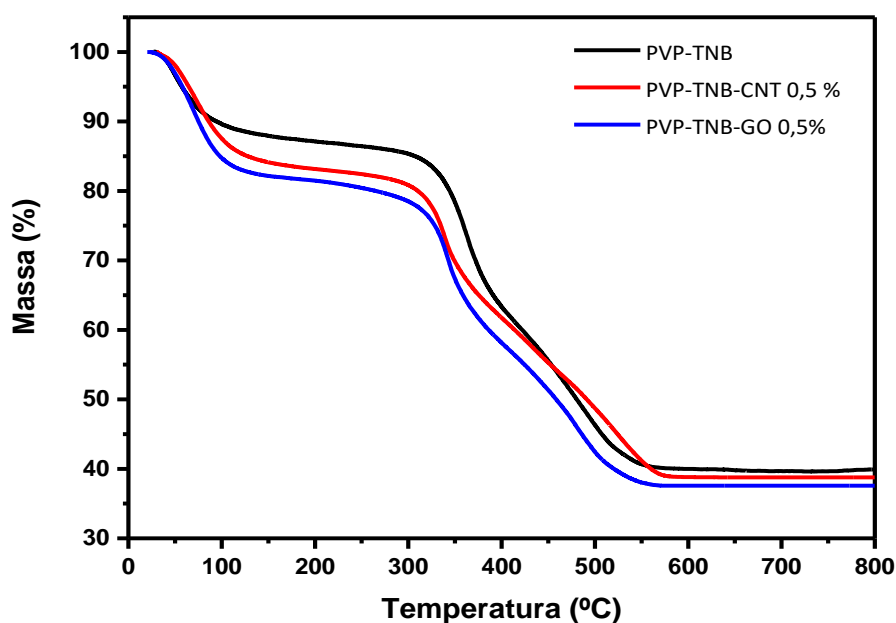
O histograma da distribuição dos diâmetros das fibras de PVP-TNB-CNT 0,5 % (Figura III-19), mostra que estas fibras apresentam uma distribuição de tamanhos mais heterogênea do que as fibras PVP-TNB-GO 0,5 %, com 96% das fibras com tamanho compreendido entre os 50 e os 300 nm.



**Figura III-19:** Histograma do diâmetro das fibras de PVP-TNB-GO-0,5% após calcinação a 500 °C.

A adição de NCs produziu efeitos distintos nas fibras, sendo que nas mantas com GO ( $107 \pm 65$  nm) as fibras são em média mais finas que as fibras da manta de PVP-TNB-CNT 0,5% ( $184 \pm 71$  nm).

Neste caso as mantas foram sujeitas a análises térmica para avaliar o processo de remoção do polímero. No termograma apresentado na Figura III-20 podem observar-se 3 zonas principais, a primeira por volta dos 100 °C em que ocorre perda de resíduos de solvente e de água adsorvida, a segunda zona com início a 320 °C, temperatura à qual começa a degradar a fase polimérica, sendo que aos 550 °C a perda de massa estabiliza, mantendo-se estável até ao fim do ensaio, a 800 °C. Aproximadamente a 500 °C existe um aumento da perda de massa que poderá corresponder à eliminação das zonas em que o polímero é mais denso (contas e aglomerados). Da análise termogravimétrica (0-800 °C) verificou-se que as fibras de PVP-TNB perderam 60,2% de massa, as de PVP-TNB-GO 0,5% 61,3 % e as de PVP-TNB-GO 0,5% perderam cerca de 62,5%. Embora estes valores não sejam significativamente diferentes poderão ser devidos a erros de medição das soluções usadas, já que estas apresentam viscosidades muito elevadas tornando-se difícil, do ponto de vista experimental, controlar exatamente a quantidade adicionada.

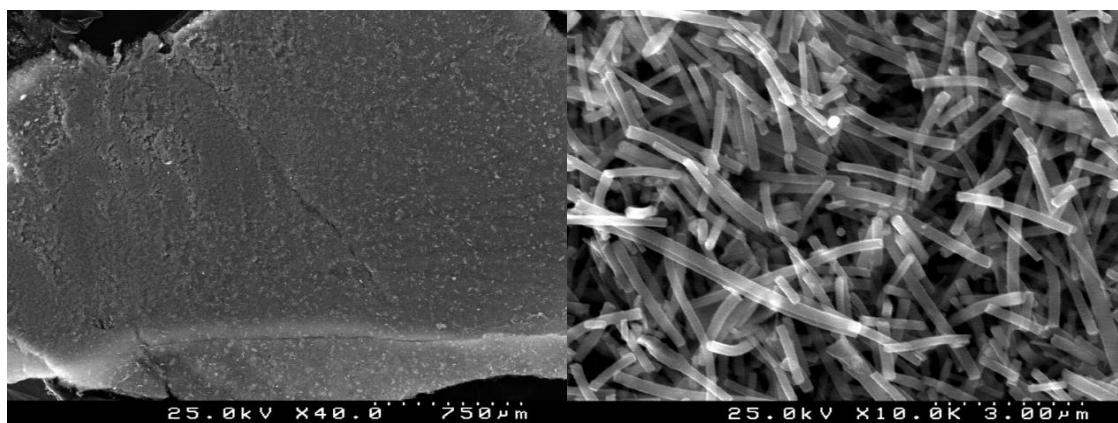


**Figura III-20: Análise térmica das fibras de PVP-TNB simples e com adição de 0,5 % de GO e CNTs.**

Embora o primeiro método descrito tenha permitido produzir mantas de fibras na ausência e na presença de NCs, do ponto de vista de execução experimental, o método seguido

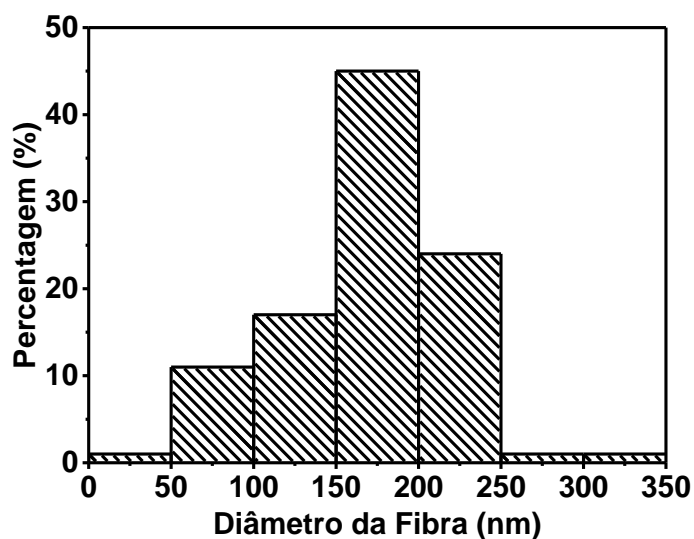
implicou a preparação de soluções com elevada viscosidade o que dificultou a medição de volumes exatos. Por este motivo, resolveu-se continuar com o processo de otimização, tendo-se alterado o processo de preparação de soluções, como descrito no método em que se usou o equipamento de eletrofiação comercial (§III.2.2.2).

Os ensaios realizados com o coletor em forma de placa (Figura III-11b) permitiram a deposição direta de fibras sem orientação. Este coletor tem uma área de deposição de aproximadamente 370 cm<sup>2</sup>, similar a uma folha de papel com tamanho A5. Este coletor permitiu obter uma manta de fibras de PVP-TNB que após tratamento térmico a 500 °C ao ar formou fibras de TiO<sub>2</sub> (Figura III-21). A manta não apresenta fibras com contas ou aglomerados, mas observam-se fibras curtas. As mantas criadas neste coletor têm uma espessura pouco homogênea porque a deposição das fibras se faz preferencialmente no eixo central da placa, sendo a largura da manta estabelecida pela região de instabilidade do jato.



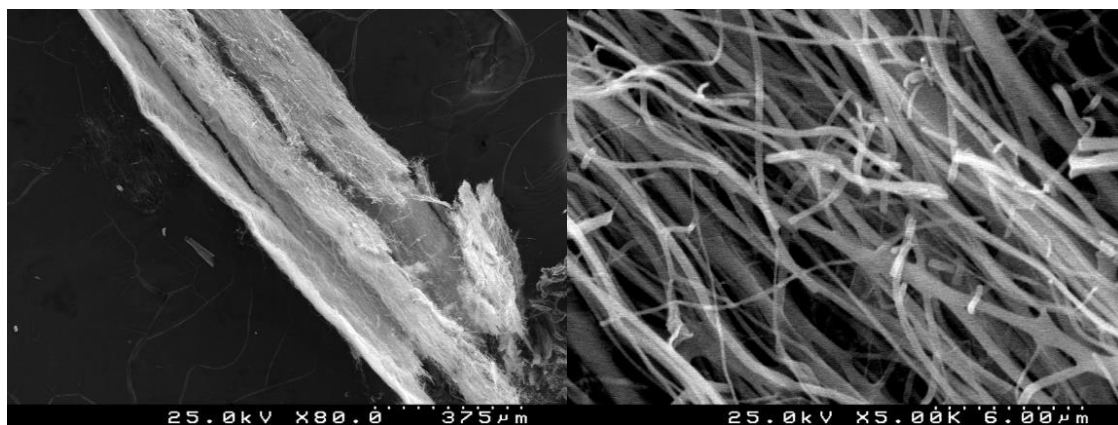
**Figura III-21: Fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor de placa após tratamento térmico a 500°C.**

As fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor de placa apresentam diâmetros compreendidos entre os 44 e os 320 nm e um diâmetro médio de  $167 \pm 50$  nm. Pelo histograma apresentado na Figura III-22 vemos que 97% das fibras têm diâmetros entre os 50 e os 250 nm e que 75% das fibras de têm diâmetros entre os 150 e os 250 nm.



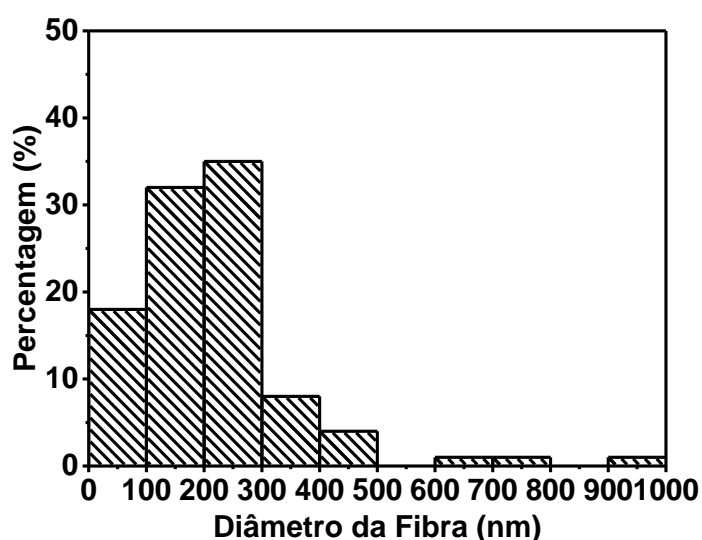
**Figura III-22: Histograma dos diâmetros das fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor de placa após tratamento térmico a 500°C.**

O coletor em forma de disco permitiu criar um fio (Figura III-11c), formado por um conjunto de fibras alinhadas (Figura III-21). O alinhamento das fibras foi conseguido com uma rotação do disco de 1000 rpm. De referir que a velocidade de rotação do disco pode ir até um máximo de 3000 rpm. As fibras formadas neste coletor aparentam estar mais ramificadas. O coletor em forma de disco permite criar fibras alinhadas, por exemplo Xu<sup>54</sup> usando um coletor de disco produziu um conjunto de fibras alinhadas que podem servir de *scaffolds* para vasos sanguíneos. A grande desvantagem deste coletor é a reduzida quantidade de amostra obtida.



**Figura III-23:** Fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor de disco a 1000 rpm, após calcinação a 500°C.

As fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor disco apresentam uma variação de tamanho entre os 22 e os 960 nm. As fibras com diâmetro menor, 18% abaixo dos 100 nm (Figura III-24), aparentam ser ramificações das outras fibras. A maior parte das fibras (67%) estão entre os 100 e os 300 nm, com presença de fibras (3%) acima dos 600 nm chegando mesmo aos 960 nm. Aparentemente as fibras de maior diâmetro são fibras achatadas que provavelmente não tiveram tempo de secar antes de chegar ao coletor.

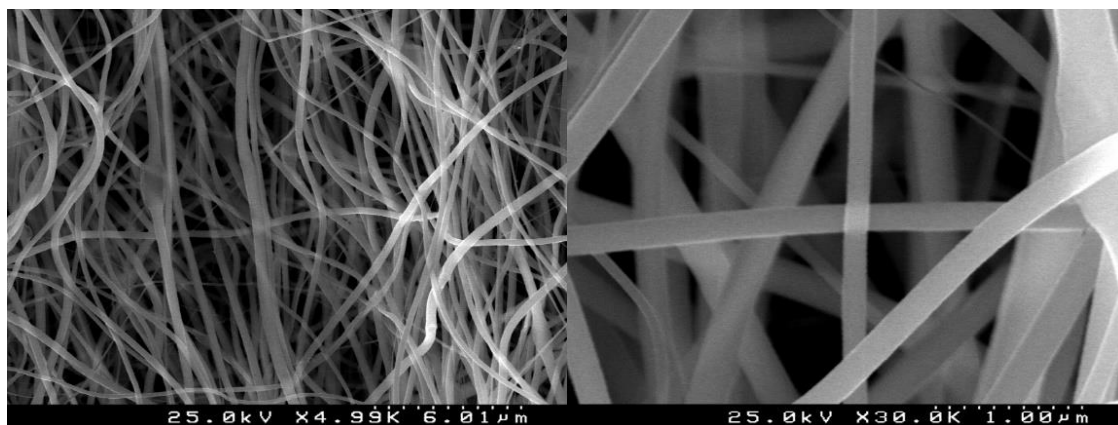


**Figura III-24:** Histograma dos diâmetros das fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor de disco após tratamento térmico a 500°C

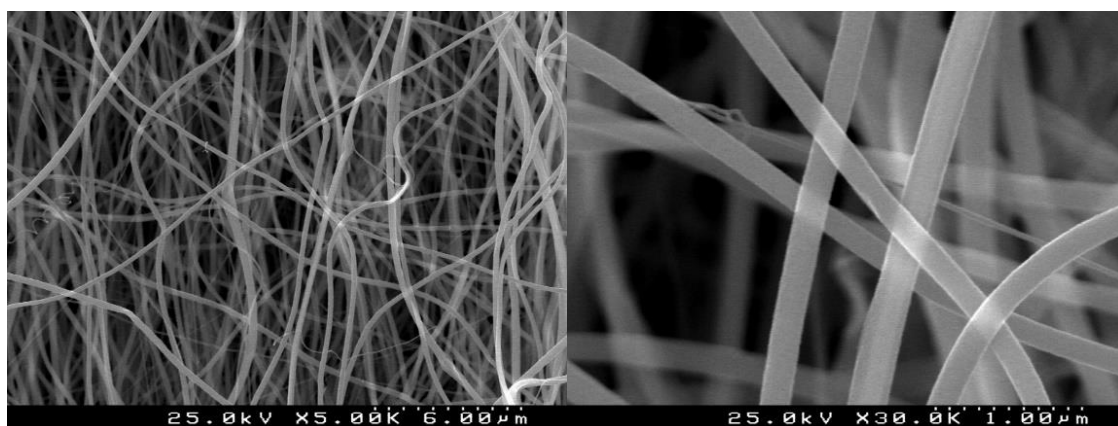
O coletor em forma de tambor (Figura III-11a) foi o que permitiu obter mantas de maior dimensão, com maior homogeneidade e com alinhamento que é proporcional à velocidade usada. A capacidade de a agulha se movimentar automaticamente, durante a produção da manta, ao longo do eixo de rotação do tambor, permitiu utilizar toda a área do tambor (600 cm<sup>2</sup>, aproximadamente uma folha A4) e assegurar a homogeneidade da manta final, maior do que aquela obtida com o coletor utilizado no método inicial

O movimento de rotação do tambor permitiu não só depositar fibras em toda a superfície do tambor, mas também orientar as fibras na direção da rotação do mesmo. Foram testadas quatro velocidades diferentes, expressas em rotações por minuto (rpm) de tambor: 300 rpm (Figura III-25), 1000 rpm (Figura III-26), 2000 rpm (Figura III-27) e 3000 rpm (Figura III-28), sendo visível o aumento da orientação das fibras com o aumento da velocidade. A excessiva orientação das fibras traduz-se na formação de mantas com uma menor estabilidade, desagregando-se mais facilmente quando manipuladas, especialmente quando se exercem forças perpendiculares à direção do alinhamento. Num artigo de revisão sobre eletrofiação de fibras poliméricas e a sua aplicação em compósitos Huang *et al*<sup>55</sup> concluíram que quando a velocidade linear do coletor (tambor) iguala a velocidade do jato as fibras são coletadas na superfície do tambor de uma forma circunferencial resultando num bom alinhamento das fibras, esta velocidade pode ser chamada de velocidade de alinhamento. Se a velocidade do tambor é inferior à velocidade de alinhamento as fibras são depositados aleatoriamente, sendo a posição final determinada pelo movimento caótico do jato. Huang *et al*<sup>55</sup> especularam também que deve haver um limite superior, quando a velocidade é demasiado elevada e leva à quebra do jato. Como o jato criado durante a eletrofiação é inerentemente caótico, é difícil conseguir uma velocidade constante do jato tornando difícil conseguir um alinhamento perfeito através do uso do coletor tambor.

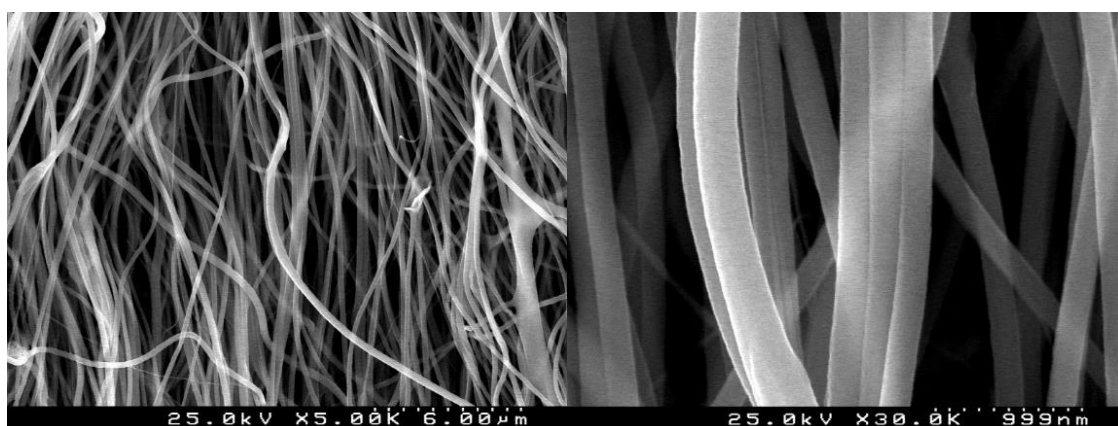




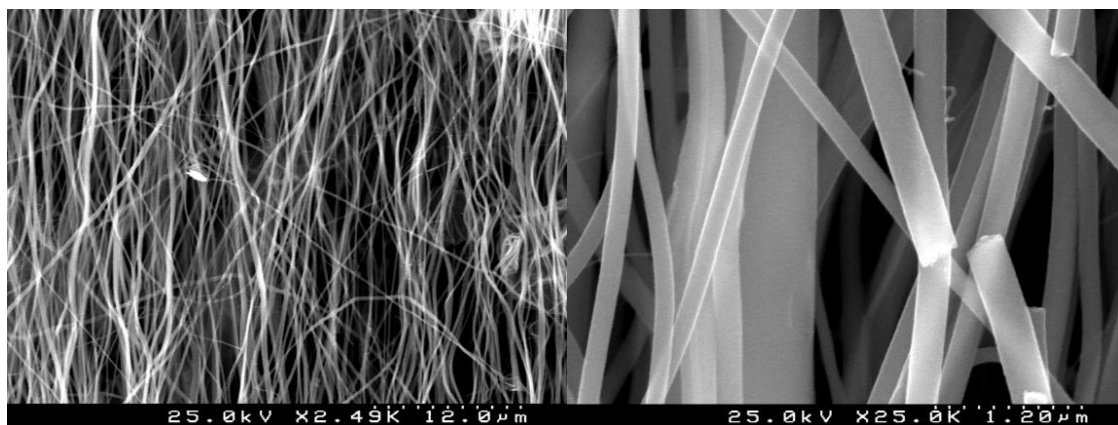
**Figura III-25:** Fibras de  $\text{TiO}_2$  depositadas no coletor placa a 300 rpm, após calcinação a 500 °C.



**Figura III-26:** Fibras de  $\text{TiO}_2$  depositadas no coletor placa a 1000 rpm, após calcinação a 500 °C.



**Figura III-27:** Fibras de  $\text{TiO}_2$  depositadas no coletor placa a 2000 rpm, após calcinação a 500 °C.



**Figura III-28: Fibras de TiO<sub>2</sub> depositadas no coletor placa a 3000 rpm, após calcinação a 500 °C.**

O diâmetro das fibras em função da velocidade do tambor está resumido na Tabela III-1. Podemos observar que o aumento da rotação induz uma diminuição do diâmetro das fibras. Claramente as fibras com menor diâmetro foram fibras produzidas com o tambor a uma velocidade de 3000 rpm, que se traduziu num diâmetro médio de  $137 \pm 53$  nm. Por sua vez o diâmetro médio das fibras produzidas com velocidades do tambor de 300, 1000 e 2000 foram de  $214 \pm 64$  nm,  $205 \pm 64$  nm, e  $207 \pm 47$  nm respectivamente. Estas velocidades não apresentaram uma variação significativa do diâmetro das fibras, o que pode indicar que a velocidade do tambor não é suficiente para provocar um estiramento do jato.

**Tabela III-1: Resumo dos diâmetros das fibras em função da velocidade do tambor.**

Velocidade do tambor (rpm)	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
300	214	64	451	683
1000	205	64	29	398
2000	207	47	85	317
3000	137	53	29	300

A própria distribuição de tamanhos, representada nos vários histogramas apresentados na Figura III-29, mostra que a distribuição de tamanhos entre as velocidades de 300, 1000 e 2000 rpm não varia muito, observando-se que a percentagem de fibras com tamanhos entre os 150 e os 200 nm aumenta de 33% para 39% e depois para 43%, respectivamente, decrescendo depois para 37% nas fibras coletadas a 3000 rpm. Por outro lado 91% das fibras coletadas a 3000 rpm apresentam diâmetros inferiores a 200 nm enquanto que para as fibras coletadas a 300, 1000 e 2000 rpm esse valor baixa para 45, 49 e 49% respectivamente. A diminuição do diâmetro de fibras com a velocidade do coletor também foi observado por Mathew *et al*<sup>56</sup> na eletrofiação de fibras poliméricas altamente orientadas de tereftalato de polibutileno.

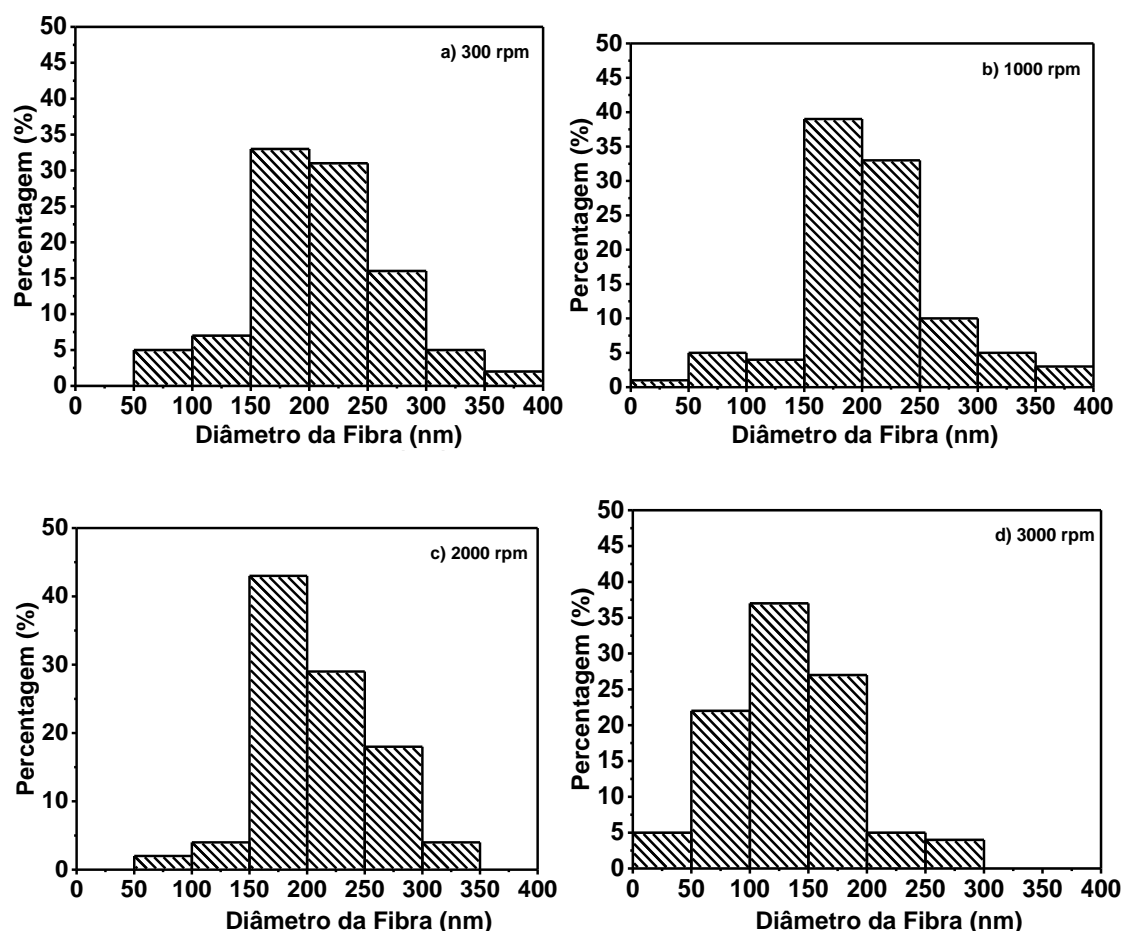


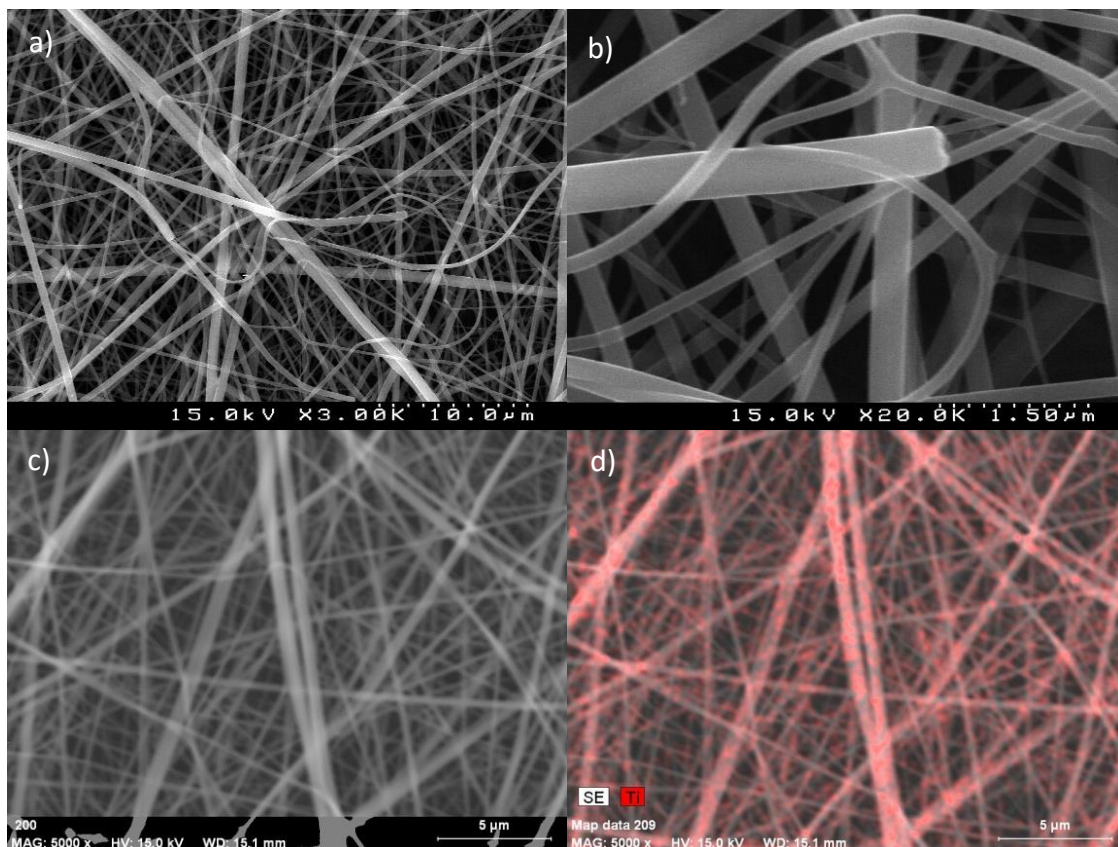
Figura III-29: Histogramas do diâmetro das fibras de TiO<sub>2</sub> no coletor tambor com velocidade a) 300 rpm, b) 1000 rpm, c) 2000 rpm e d) 3000 rpm.

Concluindo, o método seguido com a utilização do equipamento de eletrofiação comercial permitiu criar mantas de fibras com e sem alinhamento dependendo do coletor e da velocidade do coletor. Este método simplificou a metodologia de elaboração das soluções, diminuindo erros de medição de volumes de soluções viscosas, tendo-se passado a pesar as soluções. Foram testados vários coletores, verificando-se que cada coletor apresenta vantagens e desvantagens. O coletor de placa é indicado para produzir rapidamente pequenas amostras de fibras curtas sem alinhamento, o coletor de disco é capaz de produzir um pequeno fio de fibras altamente alinhadas e, por fim, o coletor de tambor mostrou a capacidade de produzir mantas homogêneas com um tamanho aproximado de uma folha A4. A velocidade 1000 rpm parece ser a mais adequada para os objetivos pretendidos, pois permite depositar as fibras com algum alinhamento sem perder estabilidade dimensional.

### **III.3.2 Obtenção e caracterização de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas utilizando o equipamento de eletrofiação comercial e condições otimizadas**

Com base nos resultados obtidos pelos diferentes métodos testados e discutidos anteriormente (§III.2.2), foi selecionado o método otimizado no equipamento de eletrofiação comercial, com recolha das fibras utilizando o coletor tambor com uma rotação de 1000 rpm, para obtenção de fibras de TiO<sub>2</sub> simples e compósitas a estudar de forma mais aprofundada.

Obtiveram-se mantas de PVP com precursor do TiO<sub>2</sub> (PVP-TNB). A análise microscópica destas fibras feita através de SEM é apresentada na Figura III-30.

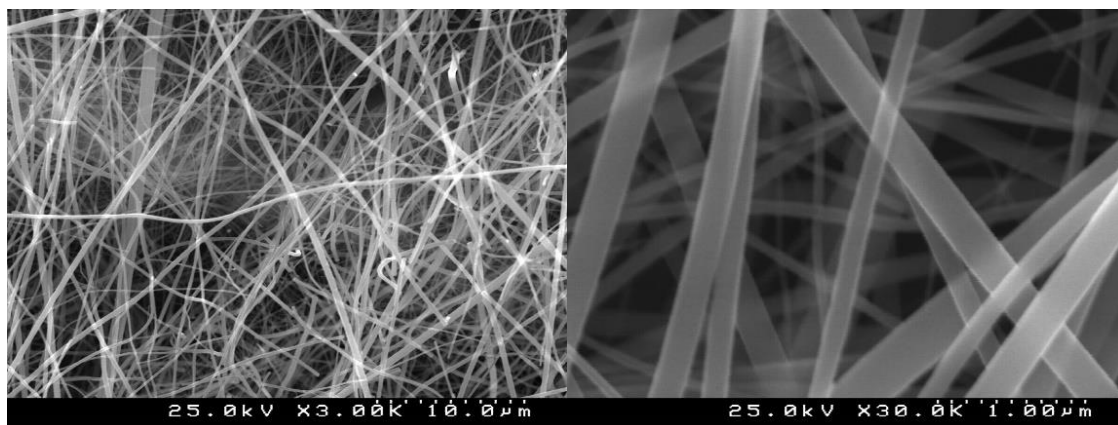


**Figura III-30: Imagens de SEM (a,b e c) para fibras de PVP com precursor do  $\text{TiO}_2$  (PVP-TNB) a diferentes ampliações e (d) mapa de EDS de fibras de PVP-TNB.**

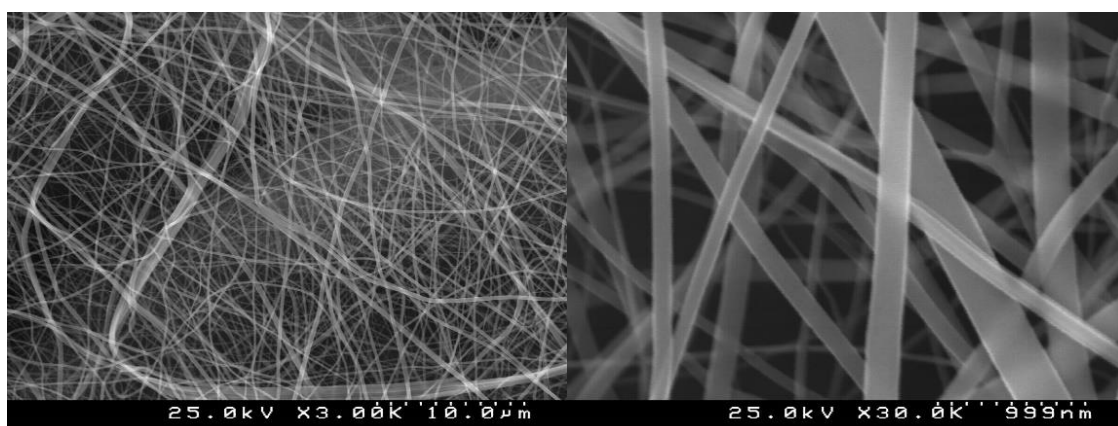
A análise por SEM revelou que as mantas são compostas por fibras com diâmetros entre os 34 e 533 nm, com um diâmetro médio de  $220 \pm 125$  nm e sem a presença de contas. A distribuição do precursor nas fibras foi avaliada através de EDS. No mapa de EDS (Figura III-30 d) verifica-se a distribuição do elemento Ti, a qual mostra que o precursor de titânio ficou distribuído uniformemente nas fibras.

Para obter as fibras de  $\text{TiO}_2$  submeteu-se a manta de PVP-TNB a um tratamento térmico para remoção do polímero e cristalização do  $\text{TiO}_2$ . O tratamento térmico foi efetuado ao ar com diferentes temperaturas de 300, 400, 500, 700 e 800 °C com taxas de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C por minuto e com patamar de 2 horas à temperatura máxima.

Depois de sujeitas ao tratamento térmico a 300 °C (Figura III-31) e a 400 °C (Figura III-32), as fibras não apresentaram alterações visíveis a nível da superfície, aparentando ter uma superfície lisa.

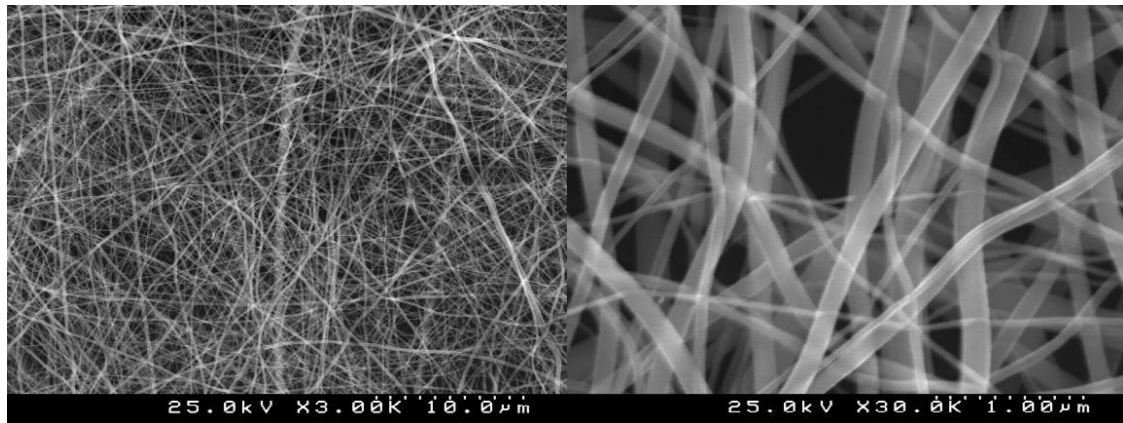


**Figura III-31:** Fibras de PVP-TNB após tratamento térmico a 300 °C a diferentes ampliações.

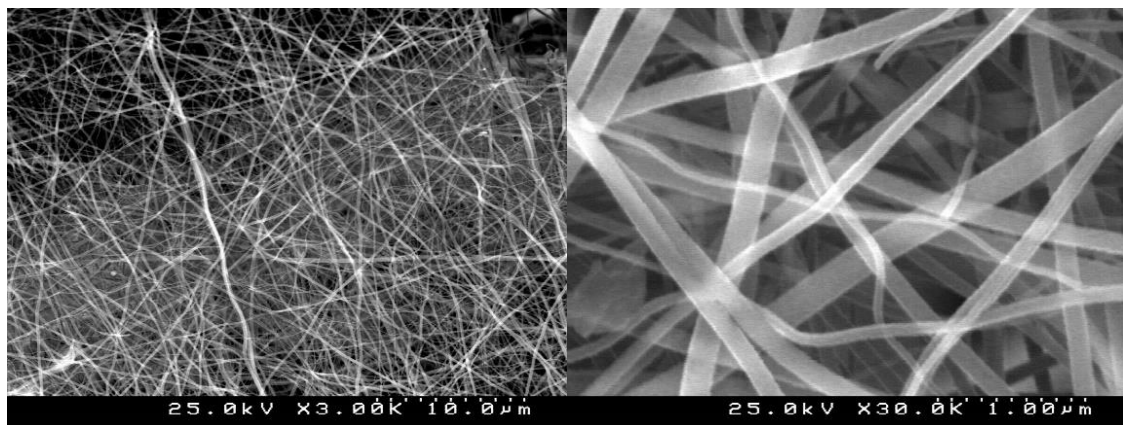


**Figura III-32:** Fibras de PVP-TNB após tratamento térmico a 400 °C a diferentes ampliações.

As alterações só são perceptíveis a partir dos 500 °C (Figura III-33) quando as fibras são mais finas ( $89 \pm 41$  nm), mas apenas aos 700 °C (Figura III-34) as fibras apresentaram um aumento de rugosidade (grânulos) visível por SEM. Aos 800 °C, as fibras aparentam ser constituídas por grânulos de TiO<sub>2</sub> interligados, especialmente visível na ampliação de 50K na Figura III-35. De acordo com a literatura, o aumento da rugosidade das fibras está associado à cristalização<sup>4,57</sup> do TiO<sub>2</sub> e à eliminação do polímero e de outros resíduos orgânicos<sup>10,46</sup>.

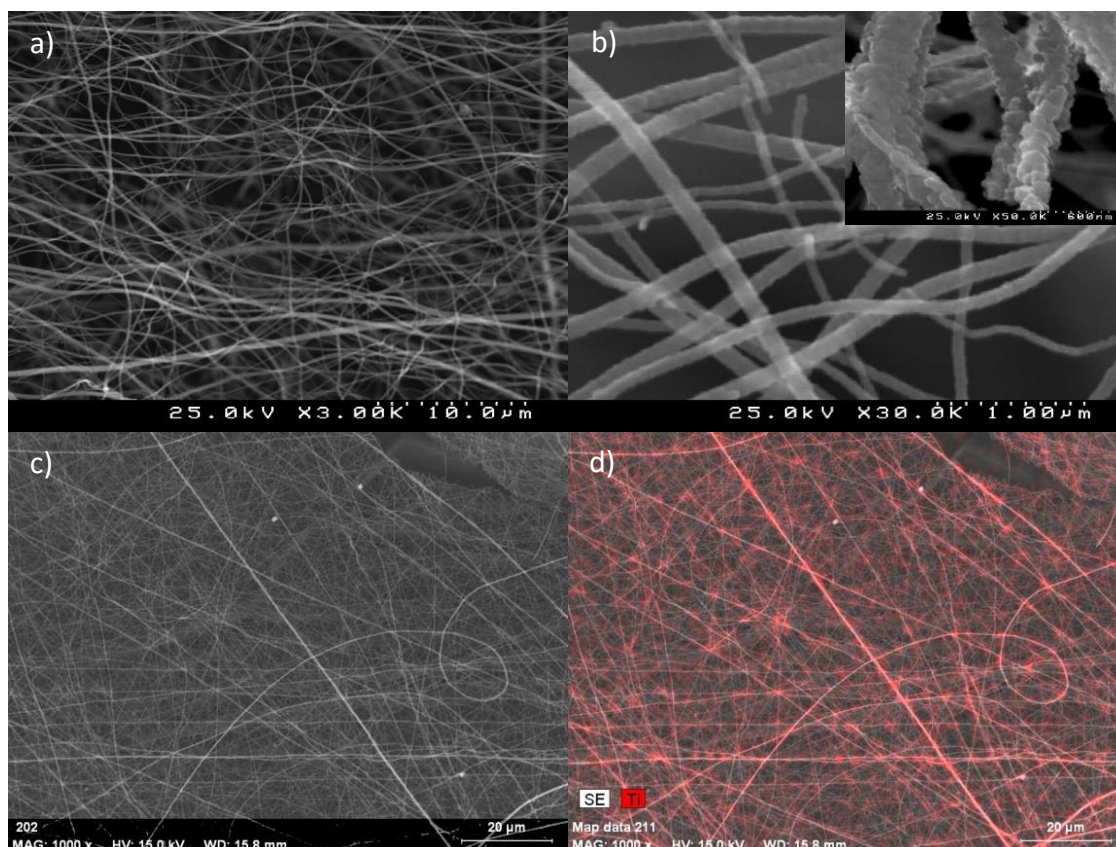


**Figura III-33:** Fibras de PVP-TNB após tratamento térmico a 500 °C a diferentes ampliações.



**Figura III-34.** Fibras de PVP-TNB após tratamento térmico a 700 °C a diferentes ampliações.





**Figura III-35: Fibras de PVP-TNB após tratamento térmico a 800 °C a diferentes ampliações (a-c) e respectivo mapa de EDS d).**

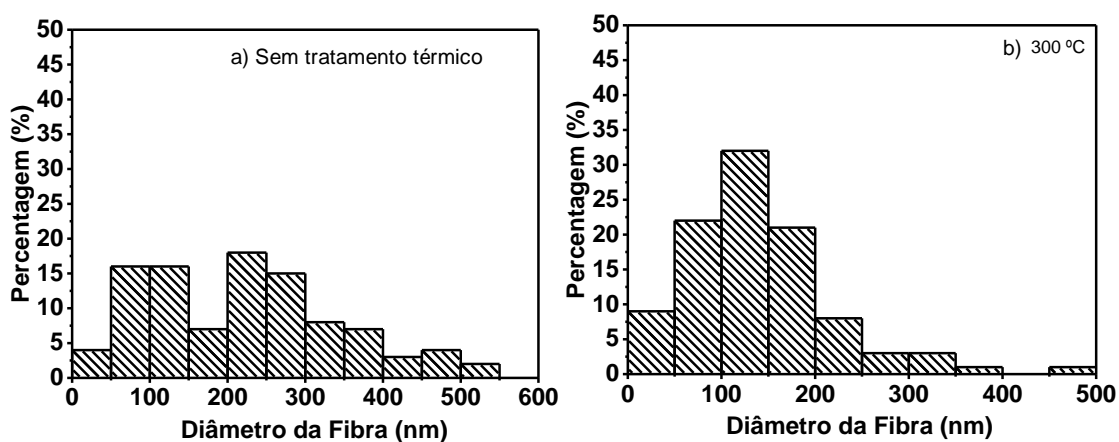
A análise do diâmetro das fibras ( Tabela III-2) com a calcinação revelou que até aos 500 °C observa-se uma diminuição do tamanho médio das fibras de  $220 \pm 125$  nm para a amostra sem tratamento térmico para  $141 \pm 78$  nm,  $122 \pm 52$  nm e  $89 \pm 41$  nm das amostras calcinadas a 300 °C, 400 °C e 500 °C, respetivamente. A partir dos 500 °C observa-se uma tendência inversa em que os diâmetros das fibras aumentam com a temperatura de calcinação para  $98 \pm 41$  nm a 600 °C,  $101 \pm 40$  nm a 700 °C e por fim  $125 \pm 53$  nm a 800 °C. Interessante observar que também o desvio padrão, associado à média, diminui com a temperatura de calcinação indicando que com a calcinação a distribuição de diâmetros é mais curta.

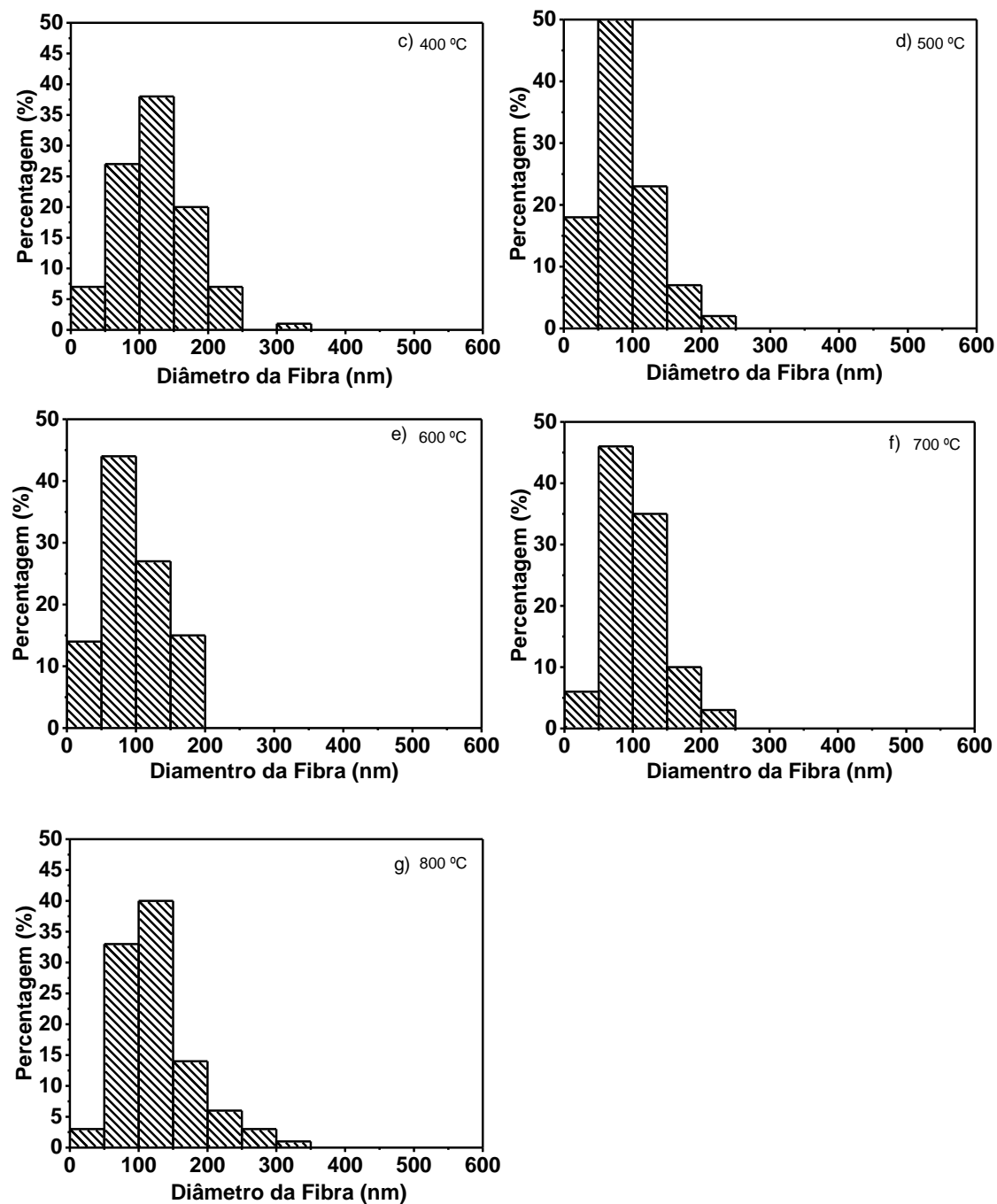


**Tabela III-2: Resumo dos diâmetros das fibras PVP-TNB em relação à temperatura de calcinação.**

Tratamento térmico (°C)	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
<b>Sem tratamento</b>	220	125	34	533
<b>300</b>	141	78	31	468
<b>400</b>	122	52	22	316
<b>500</b>	89	41	25	206
<b>600</b>	98	41	21	184
<b>700</b>	101	40	30	221
<b>800</b>	125	53	45	329

A variação dos diâmetros das fibras é bem visível nos histogramas apresentados na Figura III-36, onde se observa uma diminuição drástica de fibras com diâmetros acima dos 200 nm e o aumento significativo de fibras com diâmetros entre os 50 e os 10 nm. Na calcinação a 500 °C observou-se que a manta de TiO<sub>2</sub> é constituída em 50% por fibras de 50 a 100 nm e que com o aumento da temperatura de calcinação de 500 °C para 600 °C, 700 °C e 800 °C existe um aumento de fibras com diâmetros compreendidos entre os 100 e os 200 nm.

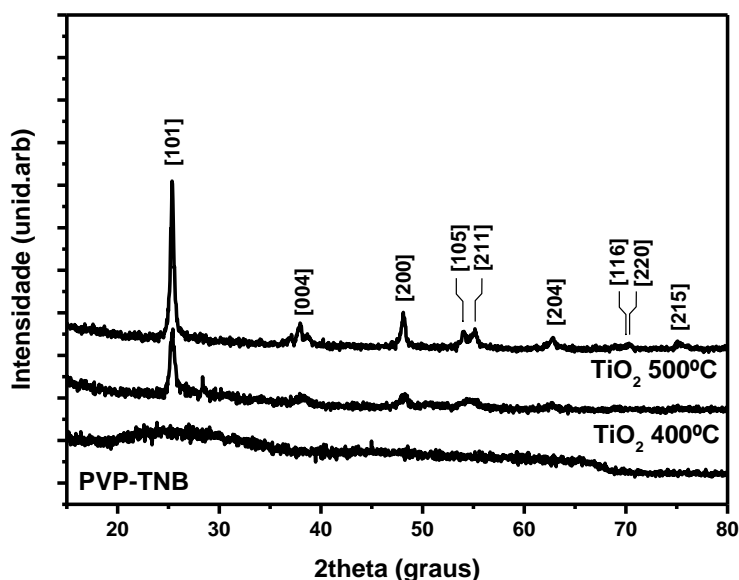




**Figura III-36: Histogramas dos diâmetros das fibras PVP-TNB em função da temperatura de calcinação. Com a) sem tratamento térmico e calcinada a b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C e g) 800 °C.**

A evolução da estrutura cristalina das amostras foi observada por DRX. Os difratogramas das mantas de PVP-TNB sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 400 °C e

500 °C são apresentados na Figura III-37. A amostra sem tratamento térmico não tem qualquer fase cristalina presente, tal como esperado. Aos 400 °C já é possível observar a presença da fase cristalina anátase. A 500 °C existe um aumento da intensidade dos picos em relação ao observado a 400 °C, sendo visível as reflexões referentes aos planos cristalinos (101), (004), (200), [(105), (211)], (204), [(116), (220)], e (215) associados à fase cristalina anátase (JCPDS-21-1272). Como esperado, não é observada a presença de qualquer outra fase cristalina, já que, por norma, apenas a partir dos 600-700 °C é expectável a transformação da fase cristalina anátase em rutilo.<sup>2,4,8</sup>



**Figura III-37: Difratogramas de raios X das fibras de PVP-TNB sem tratamento térmico, calcinadas a 400 °C e a 500 °C.**

Aqui a discussão do trabalho teria beneficiado da análise por DRX das amostras calcinadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C onde provavelmente observaríamos o aparecimento da fase cristalina rutilo e o aumento do tamanho de grão. Caratão *et al*<sup>58</sup> observou que o tamanho de grão aumentou de 8,4 nm para uma temperatura de calcinação de 500°C para 48,1 nm para uma temperatura de calcinação de 800 °C ocorrendo também a mudança de fase cristalina de anátase a 500 °C para rutilo a 800 °C. Infelizmente esta análise de DRX não foi realizada a tempo de ser incluída nesta discussão.

### **III.3.3 Obtenção e caracterização de fibras compósitas de TiO<sub>2</sub> com nanoestruturas de carbono**

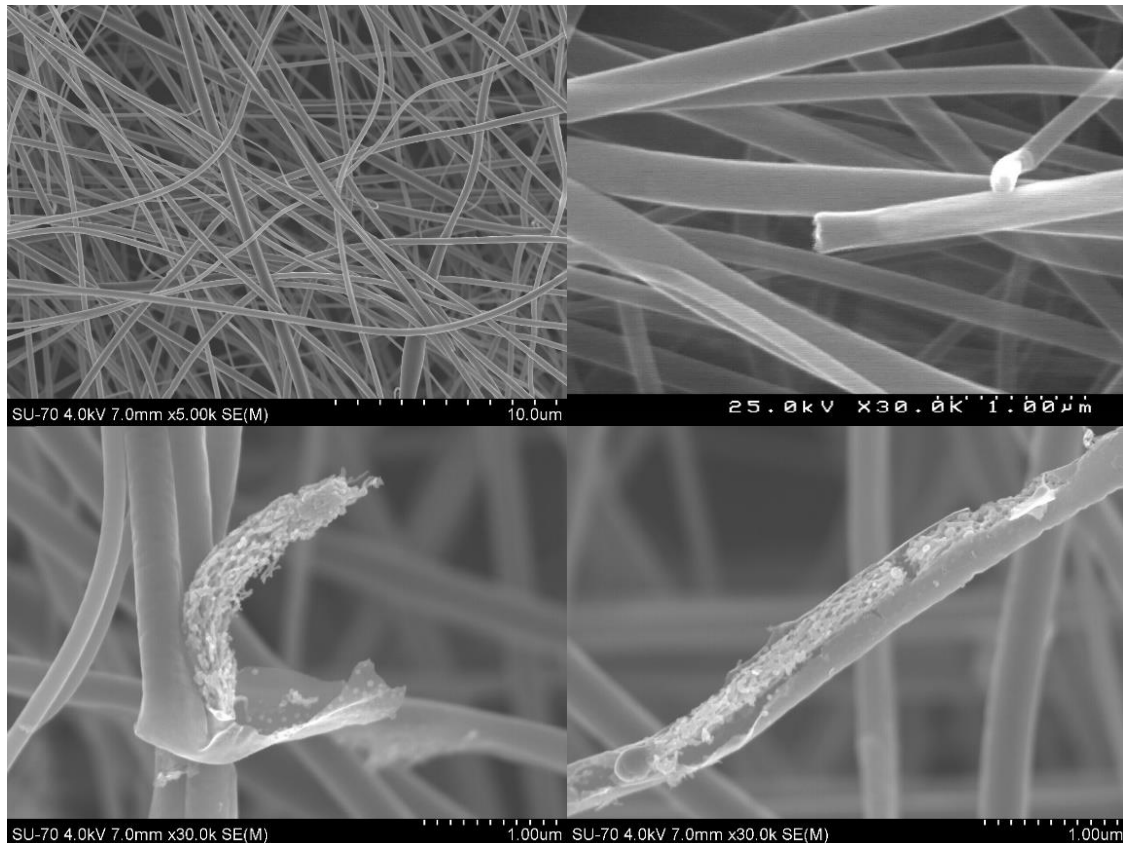
As mantas de fibras de PVP-TNB-CNT foram obtidas de acordo com o método elaborado para o equipamento comercial (§III.2.2.2), utilizando como coletor o tambor a funcionar a 1000 rpm. Testou-se a adição de 10% (m/m) de CNTs em relação ao Ti presente no precursor de titânio (TNB).

As mantas de fibras de PVP-TNB-GO foram obtidas nas mesmas condições que as mantas de PVP-TNB-CNT e com concentração de GO igual à de CNTs.

Todas as amostras foram calcinadas ao ar a várias temperaturas, com taxas de aquecimento e arrefecimento de 10 °C por minuto e com patamar de 2 horas à temperatura máxima.

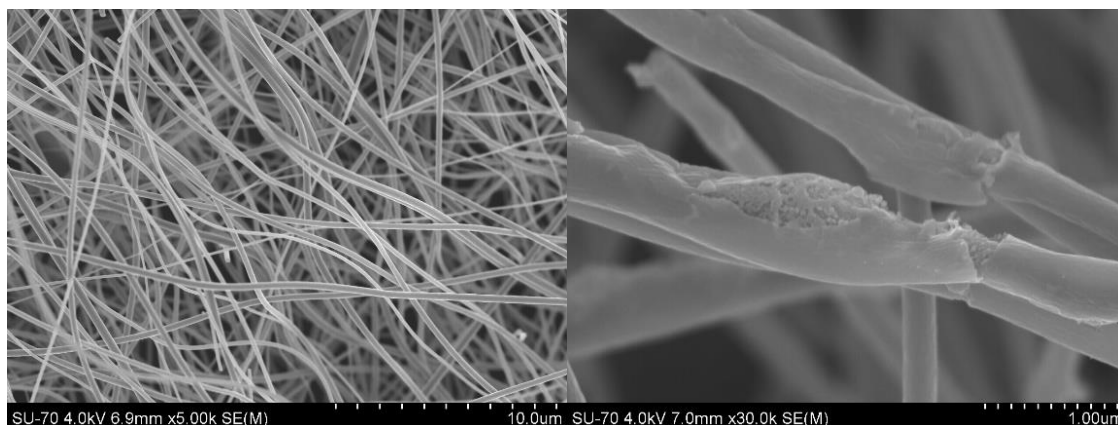
#### **III.3.3.1 Análise Morfológica das Fibras TiO<sub>2</sub>-CNT**

As mantas de fibras de PVP-TNB-CNT obtidas apresentam zonas com aglomerados de CNTs, que por vezes rompem a superfície polimérica, o que é bem visível nas imagens da Figura III-38. Aparentemente a distribuição dos CNTs não é uniforme; por outro lado, não é visível a presença de contos e as fibras apresentam um diâmetro médio de  $246 \pm 153$  nm. Na amostra sem tratamento térmico e na amostra calcinada a 300 °C, Figura III-38 e Figura III-39 respetivamente, é possível observar os aglomerados de CNTs, mas quando as amostras foram calcinadas a 500 °C e 800 °C (Figuras III-40 e 41) estes aglomerados não são mais visíveis, não tendo sido possível confirmar a presença de CNTs. A presença ou não dos CNTs vai ser discutida mais em detalhe quando forem apresentados os resultados do comportamento térmico das amostras compósitas (GO e CNT) analisado por TGA (§III.3.3.3).

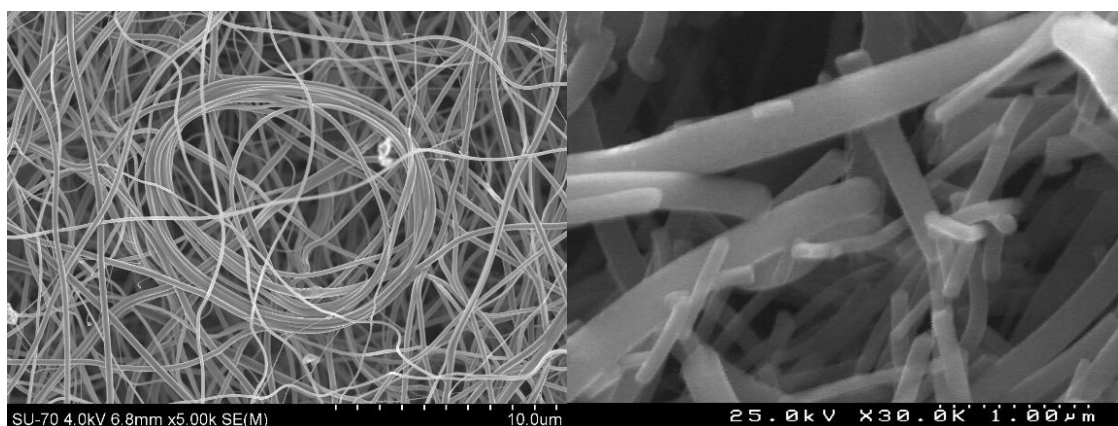


**Figura III-38: Fibras PVP-TNB-CNT com 10% (m/m) de CNTs, obtidas a diferentes ampliações, antes da calcinação.**

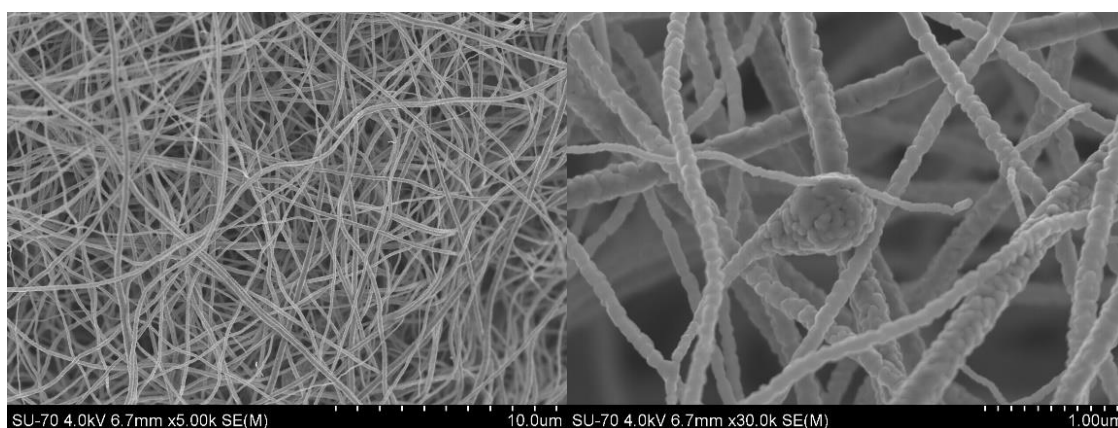
Após tratamento térmico e tal com aconteceu para as mantas de fibras de  $\text{TiO}_2$  simples, as alterações de rugosidade na superfície das fibras com a temperatura estão intimamente relacionadas com a eliminação do polímero e a cristalização do  $\text{TiO}_2$  (Figura III-39 à Figura III-41).



**Figura III-39 Fibras PVP-TNB-CNT após tratamento térmico a 300°C a diferentes ampliações.**



**Figura III-40: Fibras PVP-TNB-CNT após tratamento térmico a 500°C a diferentes ampliações.**



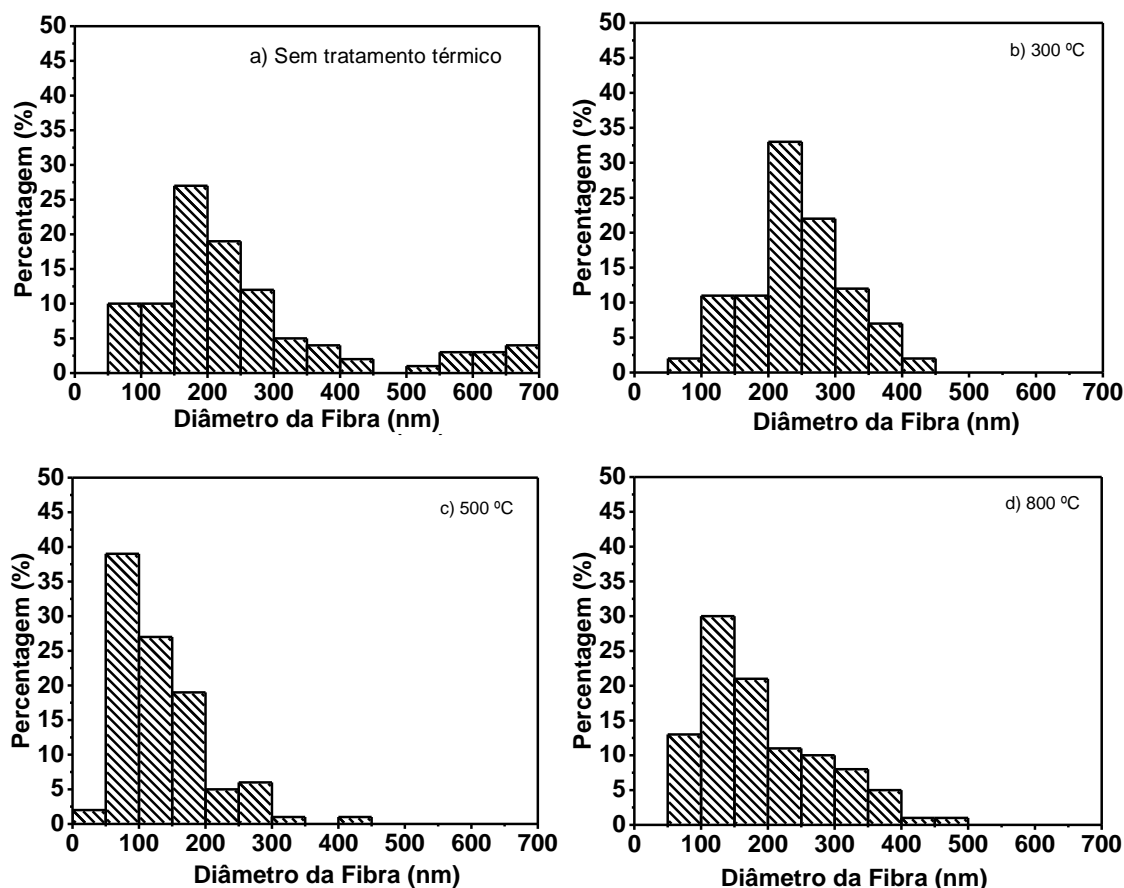
**Figura III-41: Fibras PVP-TNB-CNT após tratamento térmico a 800°C a diferentes ampliações.**

A influência que a temperatura de calcinação teve nos diâmetros das fibras, ver Tabela III-3, também é semelhante ao observado para as fibras de TiO<sub>2</sub> simples; neste caso a calcinação diminuiu marginalmente o diâmetro médio das fibras de  $242 \pm 74$  nm quando calcinadas a 300 °C, para  $132 \pm 65$  nm quando as fibras foram calcinadas a 500 °C. Mais uma vez registou-se um aumento do diâmetro médio das fibras quando calcinadas a 800 °C, aumentando para  $189 \pm 89$  nm.

**Tabela III-3: Resumo dos diâmetros das fibras PVP-TNB-CNT em relação à temperatura de calcinação.**

Tratamento térmico (°C)	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
<b>Sem tratamento</b>	249	153	67	699
<b>300</b>	242	74	96	414
<b>500</b>	132	65	36	405
<b>800</b>	189	89	60	456

A maior heterogeneidade das mantas de PVP-TNB-CNT em relação às mantas de PVP-TNB pode ser quantificada por desvios padrões das médias, dos diâmetros das fibras, mais elevados para as mantas de PVP-TNB-CNT com e sem calcinação. Analisando os histogramas dos diâmetros das fibras apresentados na Figura III-42, observamos que ao contrário das mantas de PVP-TNB, as mantas de PVP-TNB-CNT apresentam fibras com tamanhos superiores a 300 nm. A calcinação aumentou consideravelmente a quantidade de fibras entre os 50 e os 100 nm, 40% na amostra calcinada a 500 °C, enquanto a amostra calcinada a 300 °C apenas apresentou 10% de fibras nesta gama de diâmetros. Para os 800 °C observou-se uma diminuição de fibras com tamanhos entre os 50 e os 100 nm de 40% para 13% e um aumento do número de fibras com diâmetros maiores. Mais uma vez este aumento pode estar relacionado com a eliminação do polímero e a cristalização do TiO<sub>2</sub> discutido anteriormente.



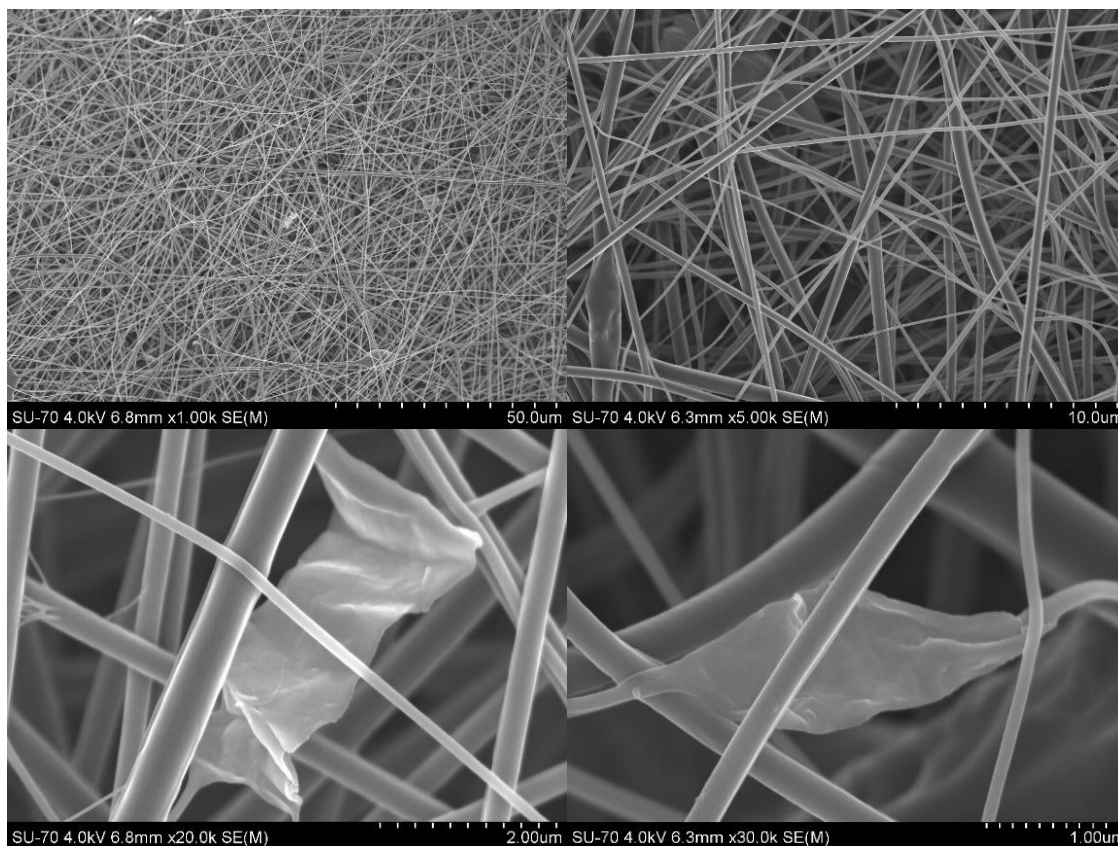
**Figura III-42: Histogramas dos diâmetros das fibras PVP-TNB-CNT em função da temperatura de calcinação, sem tratamento térmico (a) e calcinadas a b) 300°C, c) 500°C e d) 800°C.**

### III.3.3.2 Análise Morfológica das Fibras TiO<sub>2</sub>-GO

O método 3 produziu mantas uniformes de PVP-TNB-GO, com fibras sem contas mas com a presença de folhas de GO entre as fibras. Na Figura III-43 pode observar-se que a manta de PVP-TNB-GO não apresenta contas, tem fibras lisas, verificando-se apenas a presença de algumas fibras mais largas e irregulares, que possivelmente têm um folha de grafeno enrolada no seu interior. Este aspeto foi descrito por Papkov *et al.*<sup>59</sup> e tem a sua génese no enrugamento anisotrópico da folha de grafeno por forças radiais durante a eletrofiação. As últimas duas imagens da Figura III-43 ilustram a distribuição mais comum das folhas de grafeno na manta, encontrando-se estas no alinhamento das fibras, destruindo a estrutura

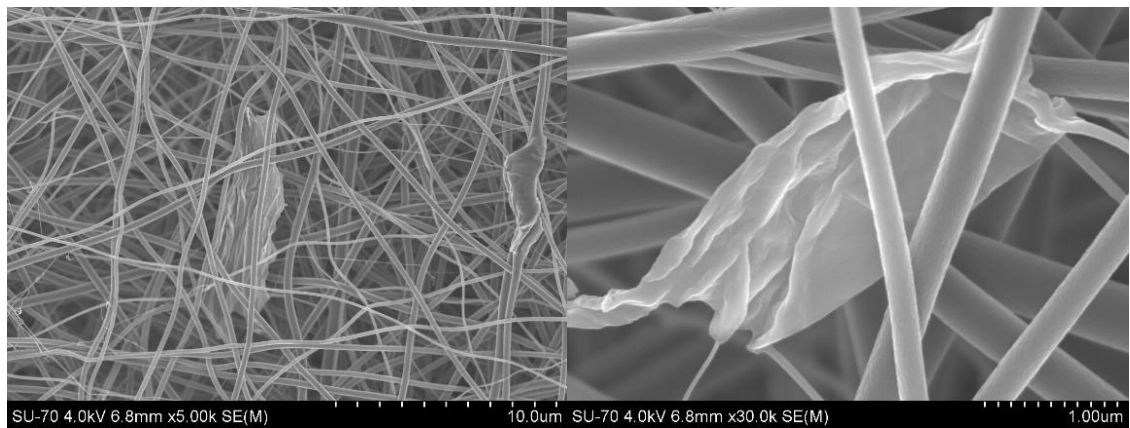


da fibra, ligadas por vezes a mais que uma fibra e completamente cobertas pelo PVP com TNB.



**Figura III-43: Fibras PVP-TNB-GO a ampliações diferentes.**

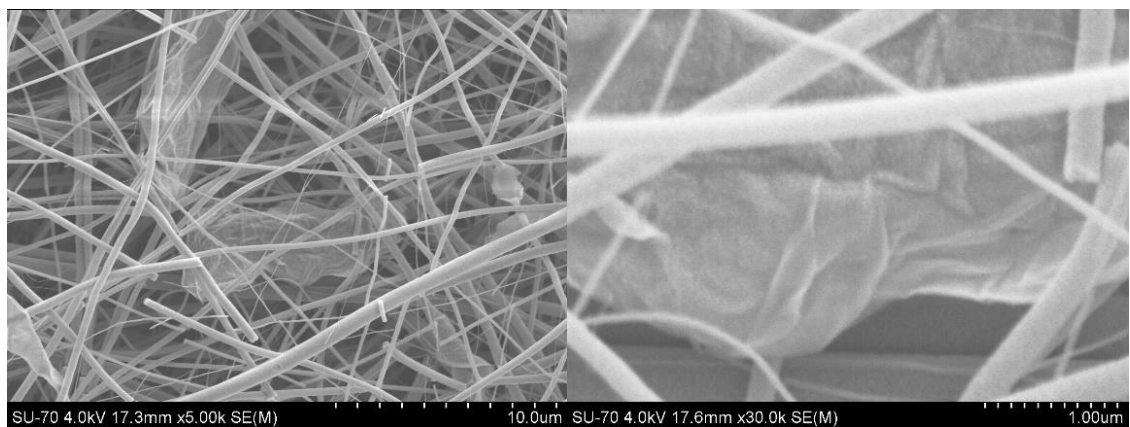
Mais uma vez, os tratamentos térmicos produziram alterações na superfície das fibras, que estão intimamente relacionadas com a eliminação do polímero e a cristalização do TiO<sub>2</sub> (Figura III-44 a 47). Devido ao tamanho das folhas de GO é possível observar, para temperaturas de calcinação elevadas, que estas ficaram completamente cobertas por partículas de TiO<sub>2</sub>. A Figura III-47 mostra a manta PVP-TNB-GO após calcinação a 800 °C observando-se a presença de uma estrutura com a forma de uma folha do GO mas que é exclusivamente constituída por partículas de TiO<sub>2</sub> que adotaram a forma da folha de GO que foi entretanto destruída pela calcinação. A presença ou não do GO nas fibras vai ser discutida mais em detalhe quando forem apresentados os resultados do comportamento térmico das amostras compósitas (GO e CNT) analisado por TGA (§III.3.3.3).



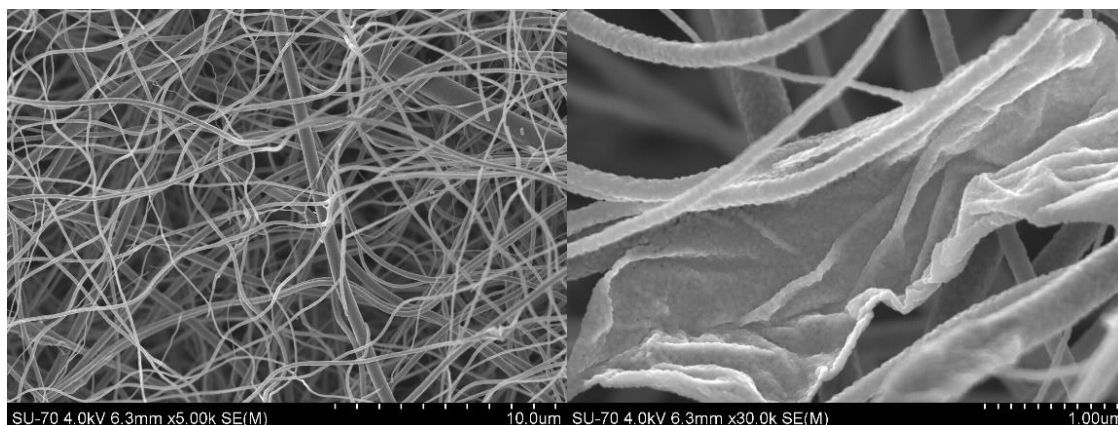
**Figura III-44: Fibras PVP-TNB-GO tratadas termicamente a 300 °C a ampliações diferentes.**



**Figura III-45: Fibras PVP-TNB-GO tratadas termicamente a 400 °C a ampliações diferentes.**



**Figura III-46: Fibras PVP-TNB-GO tratadas termicamente a 500 °C a ampliações diferentes.**



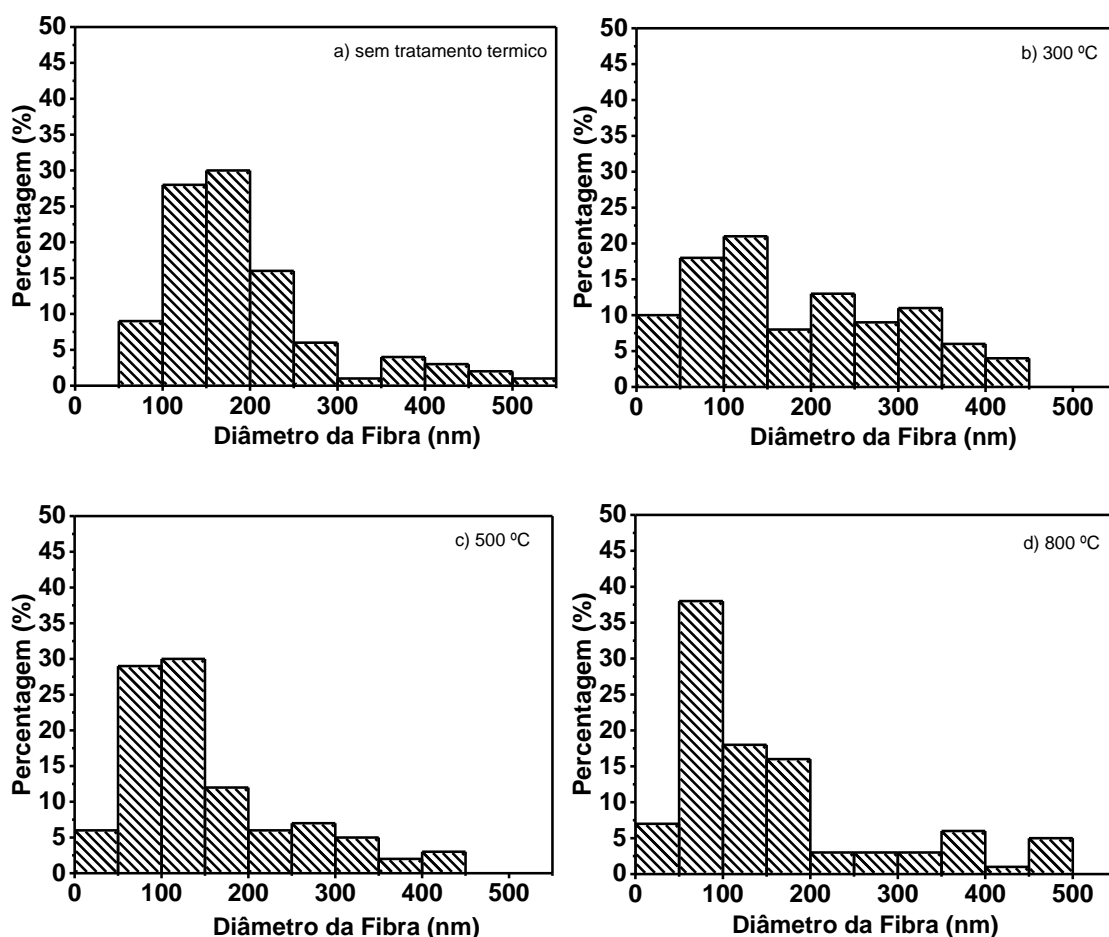
**Figura III-47: Fibras PVP-TNB-GO tratadas termicamente a 800 °C a ampliações diferentes.**

A medição do diâmetro das fibras está resumida na Tabela III-4 e mostra, tal como nas fibras simples de PVP-TNB e nas fibras compósitas de PVP-TNB-CNT, que a calcinação reduz o diâmetro médio das fibras de  $192 \pm 93$  nm sem tratamento térmico para  $188 \pm 111$  nm das fibras calcinadas a 300 °C e  $150 \pm 106$  nm nas fibras calcinadas a 500 °C. Também, quando a temperatura de calcinação é de 800 °C se observa-se o mesmo fenómeno de aumento do diâmetro médio, neste caso para  $158 \pm 122$  nm.

**Tabela III-4: Resumo dos diâmetros das fibras PVP-TNB-GO em relação à temperatura de calcinação.**

Tratamento térmico (°C)	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
<b>Sem tratamento</b>	192	93	73	549
<b>300</b>	188	111	36	447
<b>500</b>	150	106	13	521
<b>800</b>	158	122	26	575

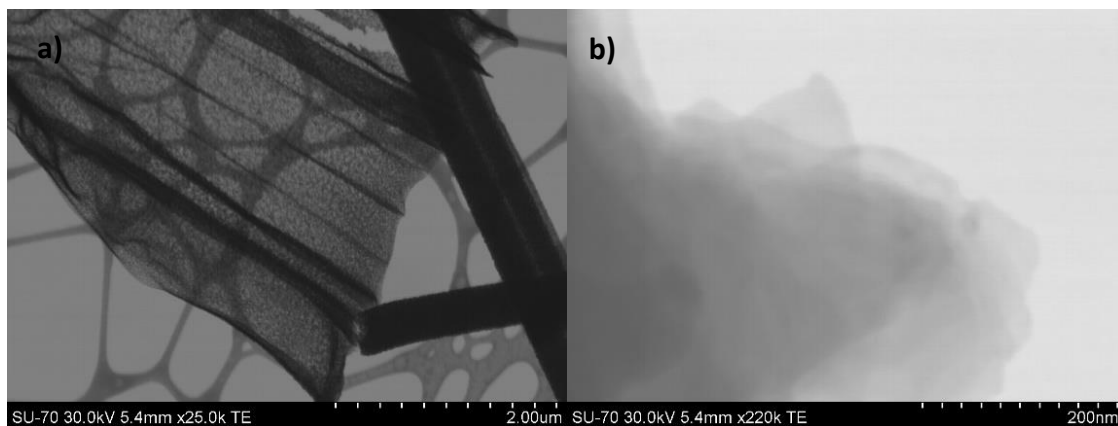
As mantas de PVP-TNB-GO apresentam uma elevada quantidade de fibras com dimensões inferiores a 50 nm, em que a maior parte delas são ramificações que partem de folhas de GO. As mantas de PVP-TNB-GO não são muito homogêneas e apresentam maior amplitude de diâmetros de fibras do que as fibras de PVP-TNB (Figura III-48), com fibras de diâmetros compreendidos entre os 13 e os 575 nm.



**Figura III-48: Histograma dos diâmetros das fibras de TiO<sub>2</sub>-GO para a) sem tratamento térmico e calcinadas a b) 300 °C, c) 500 °C e d) 800 °C.**

De modo a observar a morfologia das fibras mais ao pormenor, as fibras foram observadas por STEM. Na Figura III-49a pode observar-se claramente que existem nanopartículas de TiO<sub>2</sub> muito bem distribuídas nas folhas de óxido de grafeno. É interessante ainda notar linhas quase paralelas umas às outras que poderão ter resultado da dobragem da folha de GO aquando da passagem pela agulha durante a eletrofiação. Esta observação indica que

após a passagem pela agulha as folhas de GO tendem a recuperar a sua forma inicial rompendo por isso a fibra onde estão inseridas. Na Figura III-49b evidenciam-se zonas onde aparentemente as folhas de GO estão sobrepostas. Esta última observação pode indicar que existirão zonas nas mantas onde existem aglomerados de folhas de GO.



**Figura III-49: Imagens de STEM PVP-TNB-GO 10% calcinadas a 500 °C a ampliações diferentes. a) x 25 k e b) x 220 k.**

### III.3.3.3 Análise do comportamento térmico das fibras compósitas

Os perfis de degradação térmica das mantas eletrofiadas foram analisados por termogravimetria de acordo com o método descrito no capítulo II (§II.2.5.2)

Na Figura III-50 a) apresenta-se o resultado da análise termogravimétrica efetuada às mantas com CNTs. Observa-se uma perda de 10 % em massa no início do ensaio (até aos 120 °C) resultante da saída de solvente e resíduos mais voláteis ainda presentes nas fibras. Após um período de estabilidade, intensifica-se a degradação do PVP a partir dos 300 °C e observam-se duas etapas, uma a 340-460 °C e outra a 460-500 °C, causadas pela decomposição de grupos orgânicos residuais, tal como a 2-pirrolidona (PVP) e o grupo butoxi (TNB).<sup>60</sup> A partir dos 550 °C não é detetada qualquer variação significativa na massa das amostras, pelo que as NCs devem degradar-se entre os 460 °C e os 500 °C.

Observando o gráfico da Figura III-50 b), observamos o mesmo perfil de degradação nas mantas compósitas com GO que foi visível para as mantas com CNT, igualmente com uma estabilização a 550 °C.

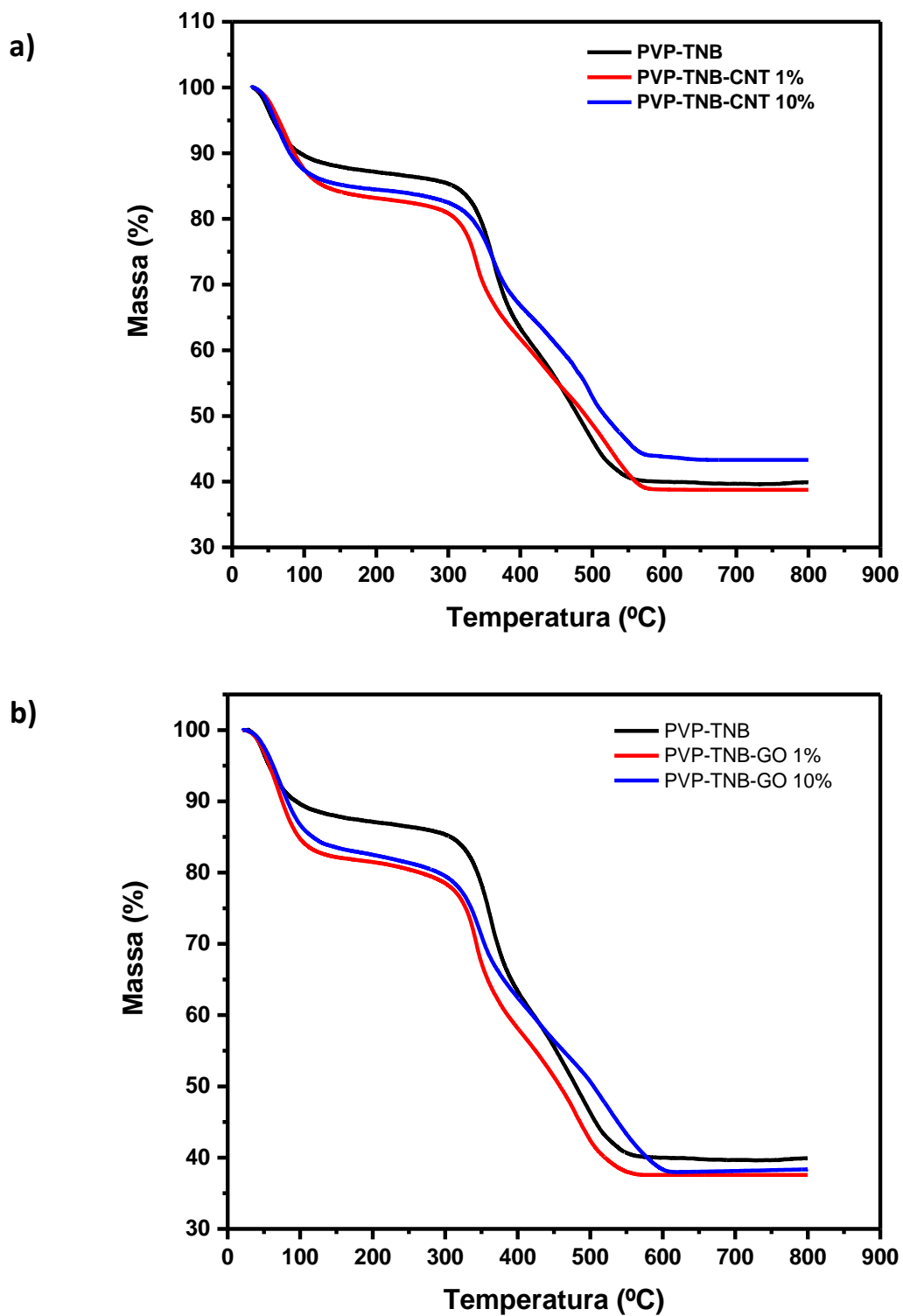


Figura III-50: Análise termogravimétrica das fibras compósitas a) com CNT e b) com GO

Comparando o perfil das amostras com e sem NCs de 1% ou 10% verifica-se que são muito similares. Como não existem réplicas para determinar com exatidão a perda de massa, uma comparação das percentagens de degradação tornar-se-ia um exercício meramente especulativo.

Um dos pontos mais importantes nesta análise era perceber a que temperaturas as NCs se degradam. Aparentemente essa degradação acontece, como vimos anteriormente, entre os 460 e os 550 °C. Por exemplo, Wang *et al*<sup>61</sup> verificaram em xerogeis de TiO<sub>2</sub> com CNTs que aos 493 °C existe um pico intenso na análise térmica diferencial (DTA), o qual atribuíram ao efeito exotérmico máximo associado à destruição dos CNTs. Em verdade, a presença de CNT já não é visível por SEM em amostras calcinadas a 500 °C, como foi comprovado na Figura III-40. Por outro lado, Jo *et al*<sup>62</sup> determinaram que CNTs em amostras puras de CNTs ou em compósitos de TiO<sub>2</sub> degradam entre os 360 e os 600 °C. A capacidade dos CNTs resistirem à calcinação foi provada por Aryal *et al*<sup>63</sup> que encontraram, por microscopia eletrónica de transmissão, CNTs no interior de fibras de TiO<sub>2</sub> preparadas por eletrofiação após calcinação a 500 °C.

O efeito protetor do TiO<sub>2</sub> em relação às NCs foi também confirmado para GO por Jiang *et al*<sup>63</sup>, em compósitos de TiO<sub>2</sub> com GO, para os quais o aparecimento do pico exotérmico associado à degradação do GO foi deslocado de 480 para 526 °C. Casos mais extremos foram também reportados, identificando-se a presença de GO mesmo após calcinação a 680 °C<sup>64</sup>.

Devido à dificuldade em conseguir mantas uniformes de fibras de PVP-TNB-CNT, optou-se por focar a investigação apenas nas mantas compósitas de fibras de TiO<sub>2</sub> com várias percentagens de GO. Ainda, para simplificar a nomenclatura e visto que daqui para a frente apenas se estudam fibras calcinadas, o nome PVP-TNB é substituído por TiO<sub>2</sub>.

#### **III.3.3.4 Análise por Difração de raios X**

Os difratogramas de raios X obtidos para as mantas de TiO<sub>2</sub> com diferentes quantidades de GO calcinadas a 500 °C, bem como para uma manta de TiO<sub>2</sub> para comparação, são

apresentados na Figura III-51. Em todos os difratogramas são visíveis os picos referentes às reflexões dos planos cristalinos (101), (004), (200), [(105), (211)], (204), associados à fase cristalina anátase<sup>47,65</sup>. Tal como para a manta de fibras de  $\text{TiO}_2$ , não é observada a presença de qualquer outra fase cristalina. Nem a fase rutilo que apenas aparece acima dos 600-700 °C<sup>66</sup>, nem qualquer máximo de difração referente ao óxido de grafeno, provavelmente devido ao baixo número atômico que o torna difícil de resolver por DRX, principalmente porque pode ficar mascarado pela elevada intensidade dos máximos de difração do  $\text{TiO}_2$ .<sup>67</sup>

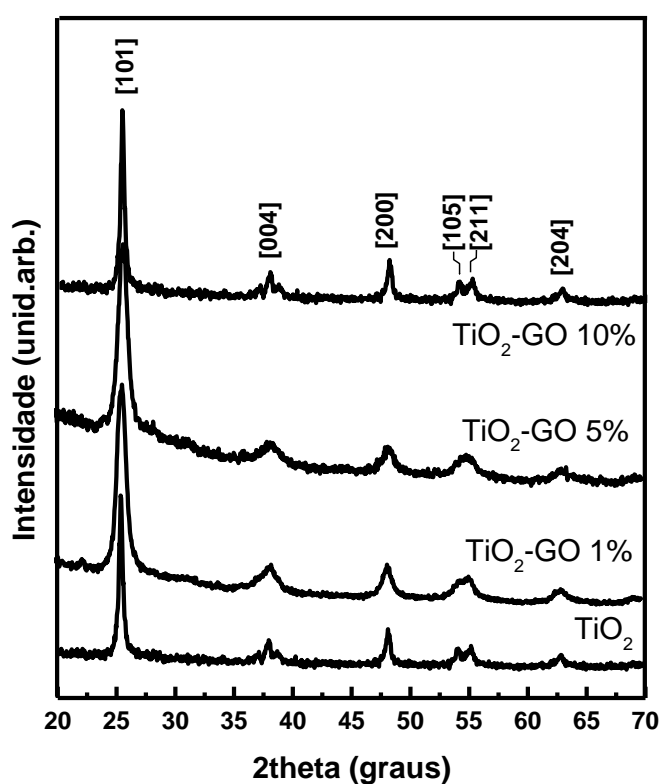


Figura III-51: Espectro de DRX das mantas compósitas  $\text{TiO}_2$ -GO calcinadas a 500 °C e da manta de  $\text{TiO}_2$  sem GO.

#### III.3.3.5 Análise por radiação Ultravioleta-Visível

As propriedades óticas das mantas compósitas  $\text{TiO}_2$ -GOx juntamente com a manta de  $\text{TiO}_2$  foram estudadas por espectros UV-VIS de refletância difusa (Figura III-52). Todas as



amostras exibem a absorção típica, na região UV do espectro, que é atribuído à absorção entre as bandas de valência e condução no TiO<sub>2</sub>.<sup>68</sup>

Em geral, a manta de TiO<sub>2</sub> não mostra nenhuma absorção acima dos 350 nm em contraste com as mantas de TiO<sub>2</sub>-GOx que apresentam absorção no visível, a qual aumenta com o aumento da quantidade de GO presente na manta. Também é possível ver que o máximo de absorção apresenta-se ligeiramente deslocado para o visível nas mantas TiO<sub>2</sub>-GO em relação à manta de TiO<sub>2</sub> simples. O aumento da absorção no visível com o aumento da quantidade de GO presente no compósito TiO<sub>2</sub>-GO também foi observado por Pant *et al*.<sup>69</sup>. Este fenómeno não é exclusivo do GO, mas encontra-se presente quando o TiO<sub>2</sub> é dopado com carbono, assinalando a presença da ligação Ti-O-C nos compósitos.<sup>47,70,71</sup>

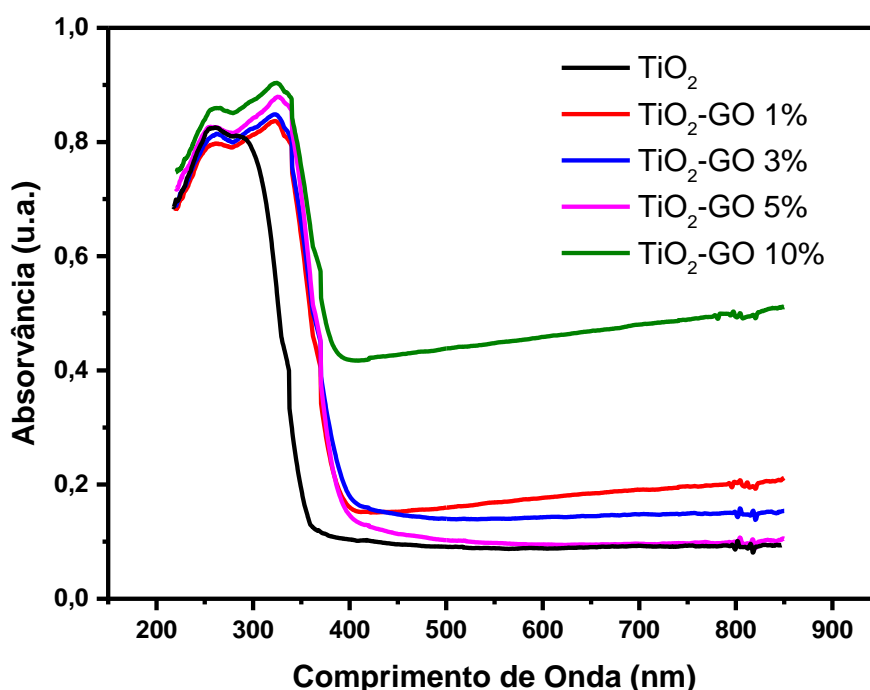
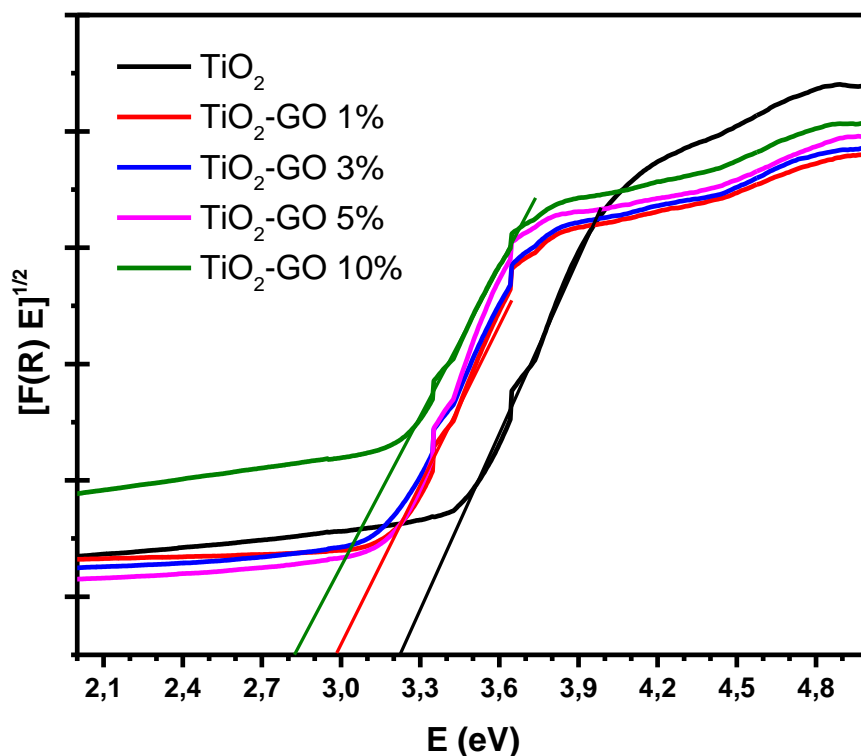


Figura III-52: Espectro UV-Vis de mantas de TiO<sub>2</sub> - GOx e de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 500 °C.

É possível estimar a energia da banda proibida através da Figura III-53, onde os valores de refletância são convertidos pela equação de *Kubelka Munk* (equação II-4) e o comprimento de onda é convertido na respetiva energia (eV).



**Figura III-53: Kubelka-Munk vs Energia (eV). TiO<sub>2</sub> GO e de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 500°C**

A energia da banda proibida das fibras foi de 3,22 eV para o TiO<sub>2</sub>, cerca de ~2,98 eV para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GO e de 2,82 eV para o nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO 10%. A energia da banda proibida estimada para as fibras de TiO<sub>2</sub> de ~3,22 eV está dentro do esperado (anátase, 3,2 eV)<sup>72</sup>, assim como a diminuição da energia da banda proibida devido à adição de GO essa diminuição aumenta com o aumento da quantidade de GO no compósito. Maruthamani *et al*<sup>73</sup> observaram o mesmo efeito em compósitos de TiO<sub>2</sub>-GO e atribuíram este efeito à hibridização da orbital 2p do carbono e a orbital 2p do oxigênio formando uma nova banda de valência.

### III.3.3.6 Análise por espectroscopia de Raman

A análise por espectroscopia de Raman é muito importante neste caso para tentar comprovar a presença de GO nas mantas de TiO<sub>2</sub> obtidas por eletrofiação. Esta técnica é útil porque fornece informações sobre as características estruturais e eletrônicas dos materiais de carbono.<sup>74</sup> Para os materiais grafíticos, as bandas mais importantes situam-se entre 1200 e 3000 cm<sup>-1</sup>. A 1350, 1580 e 2700 cm<sup>-1</sup> encontram-se as bandas denominadas D, G e 2D (ou G'), respetivamente.<sup>75</sup> A banda D especifica os defeitos do material grafítico analisado.<sup>76</sup> A vibração no plano de átomos de carbono sp<sup>2</sup> origina a banda G, característica de todos os materiais grafíticos com hibridização sp<sup>2</sup>.<sup>77</sup> e a ordem de empilhamento é dada pela banda 2D.<sup>78</sup> É importante ressaltar que a banda 2D, ou seja, a segunda ordem da banda D, é uma das mais importantes do espectro Raman, uma vez que, a partir dela torna-se possível a identificação de ocorrência de monocamadas de grafeno no material. Isso foi verificado no trabalho de Ferrari *et al.*<sup>75</sup> onde utilizaram a banda 2D para identificar o número de camadas de grafeno obtido.

Os espectros de Raman das mantas de TiO<sub>2</sub> preparadas com 10% GO sem calcinação e calcinadas a 400 e 500 °C estão presentes na Figura III-54. Estes espectros são dominados pelas bandas características da fase cristalina anátase. Nas amostras calcinadas, a 144 cm<sup>-1</sup> aparece a principal vibração da anátase (E<sub>g</sub>), outros modos de vibração aparecem por volta de 197 (E<sub>g</sub>), 399 (B<sub>1g</sub>), 513 (A<sub>1g</sub> + B<sub>1g</sub>) e 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>).<sup>79</sup> Como seria de esperar, a amostra não calcinada não apresenta as bandas características do TiO<sub>2</sub>. Nas amostras calcinadas a intensidade dos picos da anátase quase que impede a visualização das bandas características do GO, não só pelo seu maior grau de cristalinidade mas também devido à sua maior percentagem relativa. Mesmo assim, a ampliação da zona 1000-2000 cm<sup>-1</sup> mostra a presença das bandas típicas do GO localizadas a 1350 cm<sup>-1</sup> (banda D) e 1600 cm<sup>-1</sup> (banda G).<sup>70,80,81</sup>

A intensidade relativa destas duas bandas permite aferir sobre o grau de redução do GO causado pelo tratamento térmico. Um aumento da intensidade da banda G (aumento dos domínios sp<sup>2</sup>) significa uma maior redução do GO. Isso é verificado na manta de TiO<sub>2</sub>-GO 10% com o aumento da temperatura de calcinação.

A espectroscopia de Raman permitiu assim comprovar a presença do GO nas mantas preparadas presente mesmo após calcinação a 500°C.

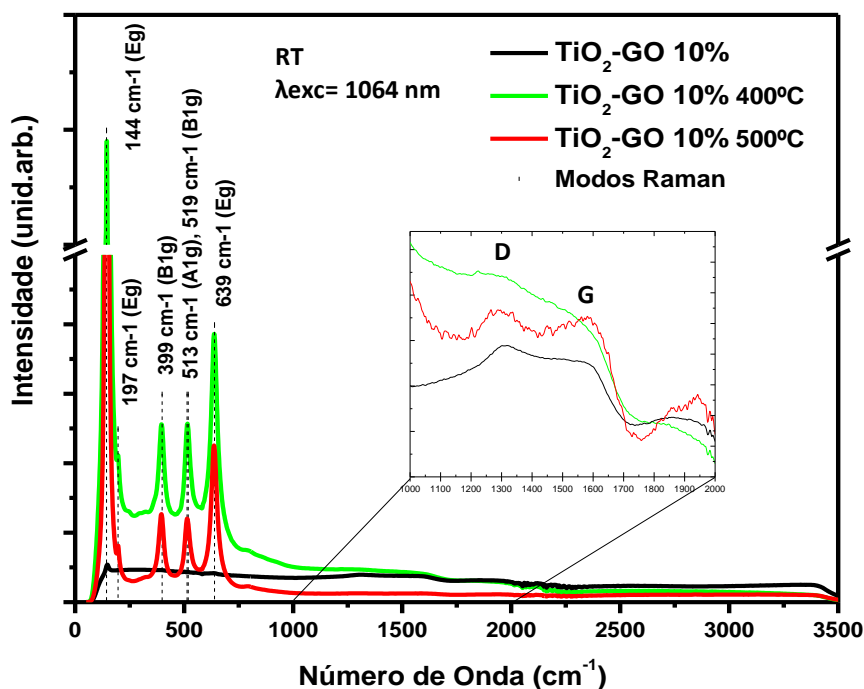
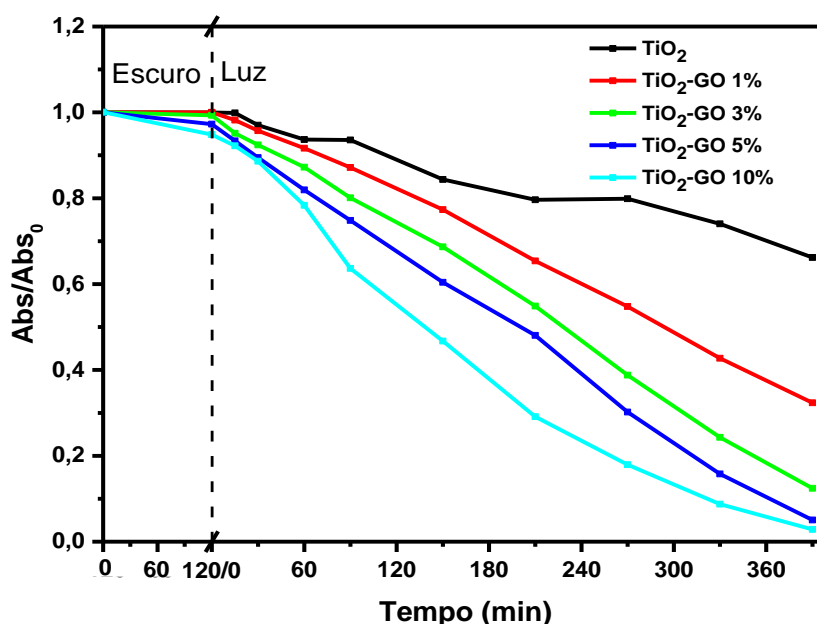


Figura III-54: Espectro de Raman das fibras TiO<sub>2</sub> preparadas com GO,

### III.3.3.7 Ensaios fotocatalíticos

Os resultados obtidos pelos ensaios fotocatalíticos para mantas de TiO<sub>2</sub> com GO, relativamente à fotodegradação de alaranjado de metilo, são apresentados na Figura III-55. A conclusão mais perceptível é o aumento da fotodegradação com a inclusão de GO. É também visível que a eficiência fotocatalítica das mantas de TiO<sub>2</sub> com GO aumenta com o aumento da percentagem de GO nas fibras. Verifica-se também que a inclusão de GO nas fibras promove a adsorção do corante e, tal como a degradação, a absorção aumenta com o aumento da percentagem de GO nas mantas chegando a 6% de remoção do corante por adsorção (diminuição da concentração do corante no escuro, Figura III-55) para a manta

com 10% GO. Esta absorção estará associada à capacidade de absorção química através de interações  $\pi$ - $\pi$ .<sup>82</sup>



**Figura III-55: Fotodegradação do corante alaranjado de metilo pelas mantas de TiO<sub>2</sub>-GO com diferentes percentagens de GO**

A cinética da reação (Tabela III-5) foi determinada pela equação III-1 seguindo o modelo de Langmuir–Hinshelwood para uma reação de pseudo primeira ordem normalmente presente nas reações de degradação fotocatalítica.<sup>83–91</sup>

No fim do ensaio de degradação fotocatalítica a manta com 10% de GO degradou completamente o corante, com uma constante de 0,008 min<sup>-1</sup>. A manta com 5% de GO apresentou uma performance muito similar com uma constante de 0,007 min<sup>-1</sup> e conseguiu degradar 99% do corante presente em solução. As mantas com 3% e 1% de GO apresentaram performances menores com a manta de TiO<sub>2</sub>-GO 1% a degradar 68% com uma constante de 0,003 min<sup>-1</sup> e a manta TiO<sub>2</sub>-GO 3% a degradar 88% do corante com uma constante de 0,005 min<sup>-1</sup>. A manta de TiO<sub>2</sub> apresentou a performance mais modesta ao conseguir degradar apenas 34% do corante e apresentar uma constante de 0,001 min<sup>-1</sup>.

**Tabela III-5: Constante de primeira ordem (k) e percentagem de remoção do corante (MO)**

Amostra	k (min <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,001	34
<b>TiO<sub>2</sub>-GO 1%</b>	0,003	68
<b>TiO<sub>2</sub>-GO 3%</b>	0,005	88
<b>TiO<sub>2</sub>-GO 5%</b>	0,007	99
<b>TiO<sub>2</sub>-GO 10%</b>	0,008	100

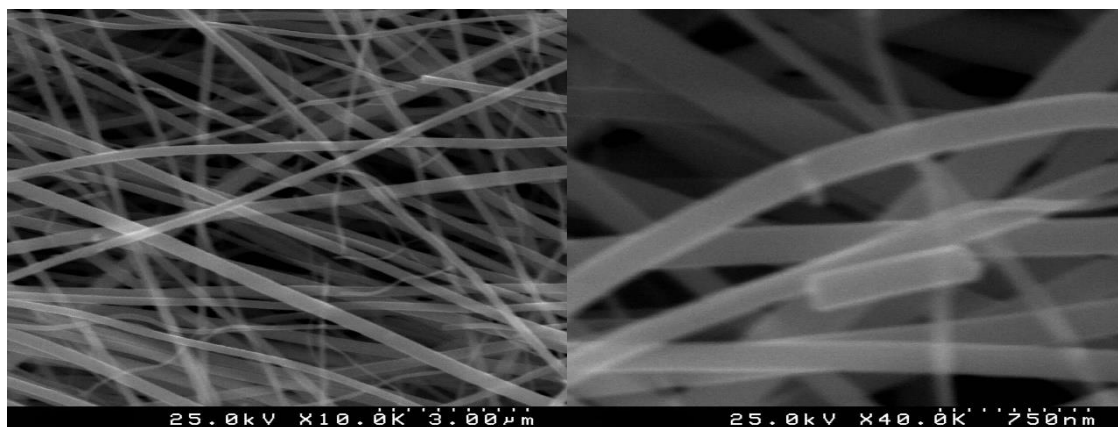
O aumento da capacidade de fotodegradar o corante com o aumento da quantidade de GO nas mantas de TiO<sub>2</sub> produzidas por eletrofiação resulta não só do aumento da capacidade de adsorção de corante pelas fibras (adsorção no escuro), mas também da maior capacidade de absorção de luz, especialmente no visível.

Um resultado similar foi obtido por Maruthamani *et al*<sup>73</sup>, que observou o aumento da descoloração do corante azul de metileno, por parte de compósitos de GO com nanofibras de TiO<sub>2</sub>, com o aumento da quantidade de GO no compósito.

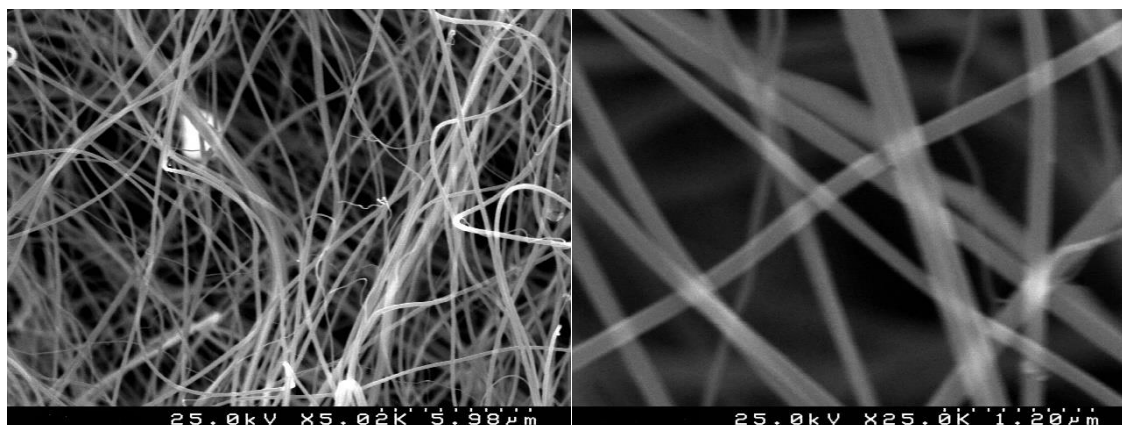
### III.3.4 Obtenção e caracterização das fibras de TiO<sub>2</sub> preparadas na presença de lantanídeos

#### III.3.4.1 Análise morfológica das Fibras com lantanídeos

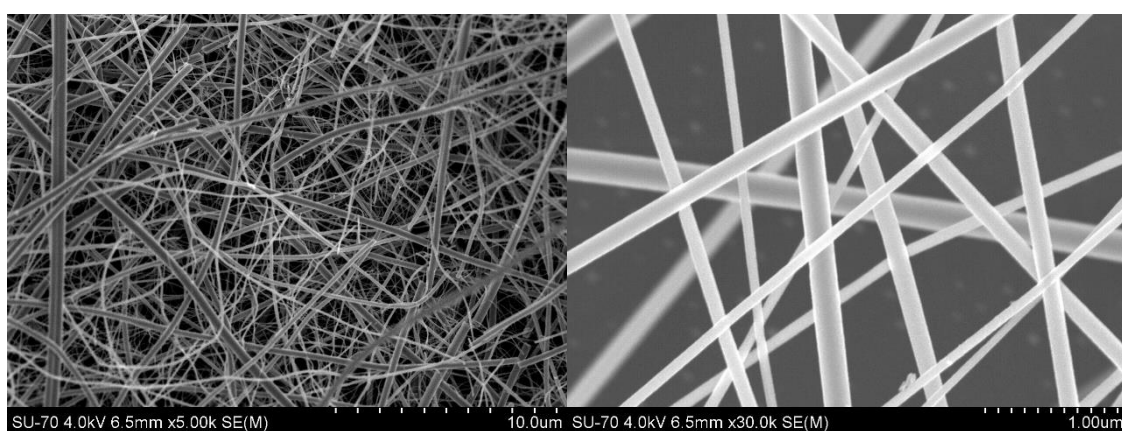
A análise morfológica das fibras com lantanídeos, preparadas pelo equipamento de eletrofiação comercial (§III.2.2.2) revelou que a adição de lantanídeos levou a um aumento do diâmetro médio das fibras em relação as fibras puras de TiO<sub>2</sub> (§III.3.2). As fibras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 500 °C apresentaram um diâmetro médio de  $89 \pm 41$  nm, enquanto que as fibras com TiO<sub>2</sub>:Gd (Figura III-56) apresentaram um diâmetro médio de  $166 \pm 54$  nm, as fibras de TiO<sub>2</sub>:Yb (Figura III-57) um diâmetro médio de  $152 \pm 49$  nm e as fibras com európio (Figura III-58) apresentara um diâmetro médio de  $178 \pm 90$  nm (Tabela III-6).



**Figura III-56:** Imagens SEM obtidas para fibras de TiO<sub>2</sub>:Gd.



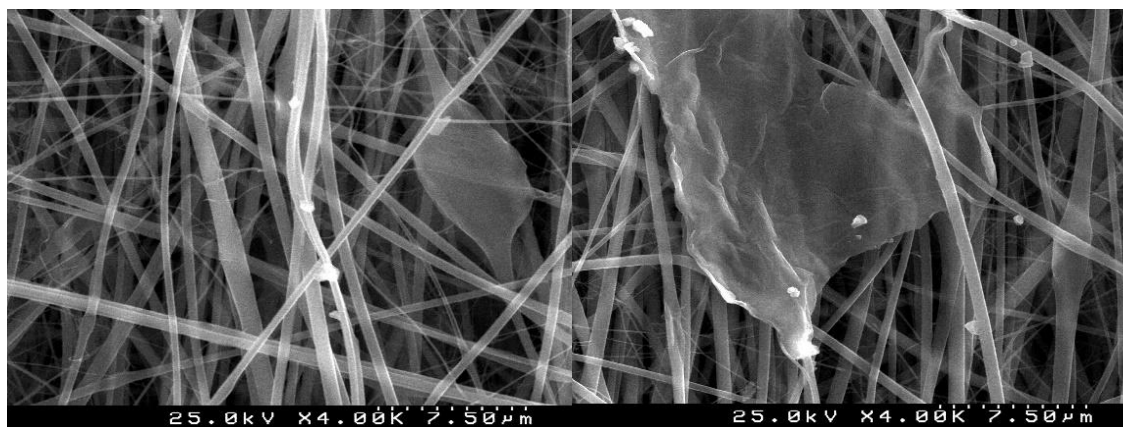
**Figura III-57: Imagens SEM obtidas para fibras de  $\text{TiO}_2\text{:Yb}$ .**



**Figura III-58: Imagens SEM obtidas para fibras de  $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ .**

Nas mantas compósitas de  $\text{TiO}_2\text{:Eu-GO}$  10%, também obtidas pelo equipamento de eletrofiação comercial (§III.2.2.2), podemos observar, mais uma vez, que a introdução de GO cria disrupções nas fibras e para as folhas de GO de maiores dimensões, estas ficam entre as fibras ligadas a vários pontos (Figura III-59).





**Figura III-59: Fibras de TiO<sub>2</sub>:Eu-GO 10% calcinadas a 500 °C.**

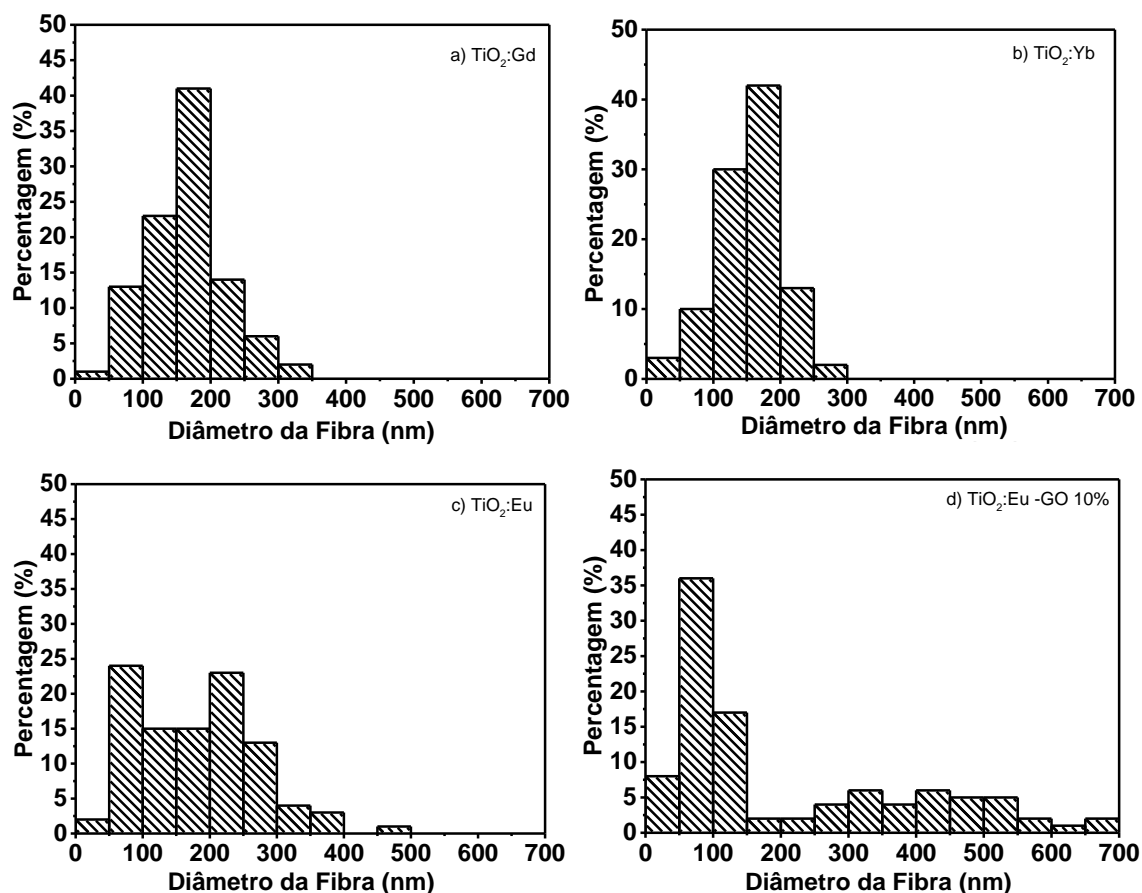
A maior amplitude de diâmetros das fibras foi observado para as fibras compósitas de TiO<sub>2</sub>:Eu-GO 10% (Figura III-60), resultado este que vai de encontro ao já observado para as fibras de TiO<sub>2</sub>-GO em que a adição de GO cria inúmeras ramificações de fibras finas (§III-3.3.2).

**Tabela III-6: Resumo dos diâmetros das fibras TiO<sub>2</sub> com Ln em relação à temperatura de calcinação**

Amostra	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
TiO <sub>2</sub> :Gd	166	54	48	314
TiO <sub>2</sub> :Yb	152	49	30	300
TiO <sub>2</sub> :Eu	178	90	37	476
TiO <sub>2</sub> :Eu-GO 10%	210	179	19	685

A representação dos diâmetros das fibras em histogramas mostra claramente que a adição de európio criou fibras menos homogêneas que os outros dois lantanídeos. As fibras de TiO<sub>2</sub>:Eu apresentam 21% de fibras com tamanhos acima dos 250 nm enquanto que as fibras

com Gd e Yb apresentam apenas 8% e 2% respectivamente. As fibras de Gd e Yb apresentam mais de 40% de fibras de diâmetro entre os 150 e os 200 nm.



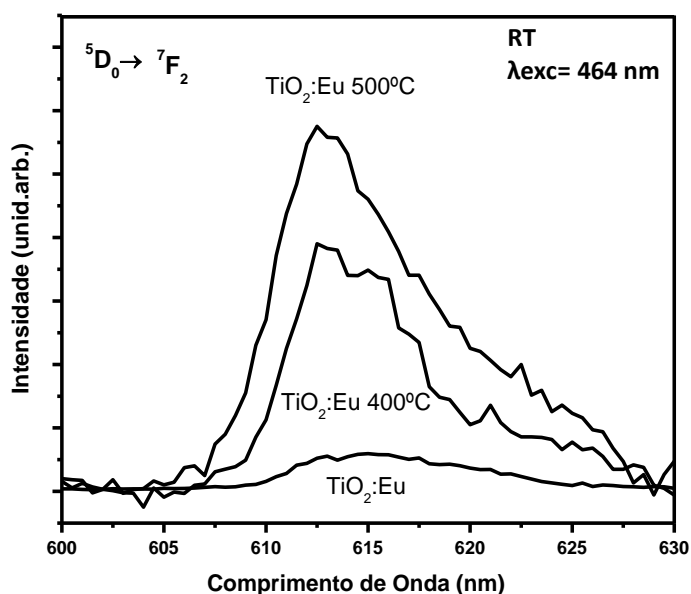
**Figura III-60: Histogramas dos diâmetros das fibras com lantanídeos calcinadas a 500°C, a) TiO<sub>2</sub>:Gd, b) TiO<sub>2</sub>:Yb, c) TiO<sub>2</sub>:Eu e d) TiO<sub>2</sub>:Eu-GO 10%.**

O aumento do diâmetro das fibras com a adição de lantanídeos também foi observado por Cacciotti *et al*<sup>57</sup>, onde o diâmetro médio das fibras com lantanídeos quase duplicou, aumentando também a dispersão de diâmetros não sendo adiantada qualquer explicação para este fato.

### III.3.4.2 Análise da Fotoluminescência das mantas dopadas com Európio

A fotoluminescência tem sido amplamente utilizada para estudar o comportamento de transferência de elétrons e lacunas fotogerados em materiais semicondutores, de maneira a refletir a criação e recombinação de portadores de carga fotogerados.<sup>92,93</sup> Neste trabalho analisamos a fotoluminescência das mantas de fibras de TiO<sub>2</sub> dopadas com európio pelo método descrito no ponto §III.2.3.7.

Para as fibras de TiO<sub>2</sub>:Eu verificou-se que a luminescência das amostras aumenta com a calcinação e com o aumento da temperatura (Figura III-61). A luminescência observada, quando as fibras foram sujeitas a uma radiação de excitação de 464 nm, corresponde à emissão característica do európio, provocada pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

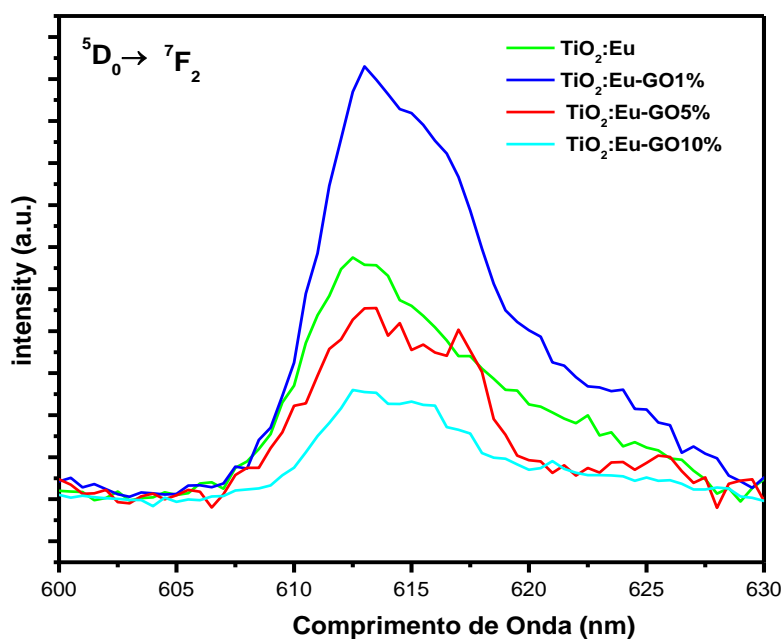


**Figura III-61: Espectro de fotoluminescência de fibras de TiO<sub>2</sub>:Eu obtido à temperatura ambiente com um feixe de excitação de 464 nm.**

O valor reduzido observado para a amostra não calcinada poderá ser devido à emissão estar a ser mascarada pelo efeito de proteção do polímero, o qual absorve quer a radiação

de excitação, quer a emitida. O aumento da emissão das fibras de TiO<sub>2</sub>:Eu calcinadas a 500 °C em relação às calcinadas a 400 °C pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade da amostra e a diminuição de defeitos.<sup>94</sup>

Analisando a Figura III-62 podemos ver que a adição de GO às mantas reduz a luminescência destas, o que pode ser explicado pelo facto do GO atuar como um captador de eletrões impedindo a recombinação do par lacuna-eletrão.<sup>31</sup>



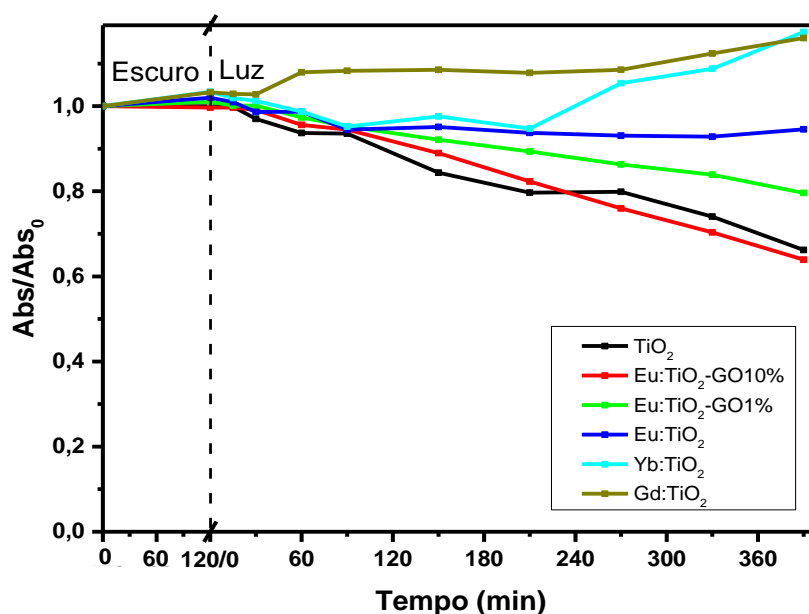
**Figura III-62: Espectro de fotoluminescência de fibras de Eu:TiO<sub>2</sub>-GO<sub>x</sub> calcinadas a 500°C, obtido à temperatura ambiente com um feixe de excitação de 464 nm.**

A emissão da manta TiO<sub>2</sub>:Eu-GO 1% apresenta uma emissão intensa sendo superior à observada nas manta sem adição de GO. Este resultado pode ser explicado pela incapacidade que temos de garantir que a zona excitada apresenta exatamente a mesma quantidade de iões emissores.

### III.3.4.3 Ensaios fotocatalíticos

A capacidade fotocatalítica das mantas dopadas com lantanídeos foi testada de acordo com o protocolo anteriormente seguido para a caracterização das mantas de TiO<sub>2</sub> com GO (§ III.2.3.7).

Contrariamente ao que seria previsível, nenhuma das mantas dopadas apresentou aumento da eficiência da degradação fotocatalítica. Na literatura existem várias referências de materiais de TiO<sub>2</sub> com lantanídeos que apresentaram maiores eficiências fotocatalíticas do que os materiais de TiO<sub>2</sub> puros.<sup>29,30,95–102</sup> No caso de fibras preparadas por eletrofiação, Hassan *et al*<sup>103</sup> prepararam fibras de TiO<sub>2</sub> com lantânio, cério e neodímio e observaram um aumento da atividade fotocatalítica na degradação de Rodamina 6G.



**Figura III-63: Resultados de fotodegradação das fibras dopadas com lantanídeos e calcinadas a 500°C.**

Comparando as fibras dopadas com Eu, com as partículas preparadas no Capítulo II observa-se que em vez de um aumento da fotoatividade (Figura II-22), as fibras TiO<sub>2</sub>:Eu apresentaram uma elevada diminuição da fotoatividade (Figura III-63). Essa diminuição foi

mitigada com a adição de GO às mantas dopadas com Eu que aumentou a eficiência destas, mas no máximo apenas conseguiu atingir uma eficiência semelhante à manta de  $\text{TiO}_2$ .

### III.4 Conclusões

Neste capítulo foram desenvolvidos vários métodos para a criação de mantas de fibras de  $\text{TiO}_2$ . A metodologia seguiu o princípio do aumento de complexidade, o primeiro método permitiu acertar os parâmetros experimentais para a obtenção de fibras de polivinilpirrolidona e polivinilpirrolidona com butóxido de titânio. De seguida criaram-se fibras compósitas com pequenas quantidades de GO e CNT (0,5%) nas quais não foi possível identificar claramente a presença destas estruturas

O método seguinte foi elaborado para utilizar o equipamento comercial. Primeiro testou-se os diferentes coletores: placa, disco e tambor. Observou-se que no coletor placa obtêm-se mantas compostas por fibras curtas, no coletor disco fibras alinhadas em forma de fio e no coletor tambor mantas constituídas por fibras contínuas e com alinhamento que aumenta consoante a velocidade do tambor. Observou-se também que as fibras diminuem de diâmetro com o aumento da velocidade do tambor, diâmetro este que também varia com a temperatura de calcinação diminuindo até uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e aumentando para temperaturas superiores. O coletor tambor também permitiu obter mantas de dimensões superiores às obtidas nos outros coletores.

Assim, usando o coletor tambor com uma velocidade de 1000 rpm obtiveram-se mantas compósitas de fibras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-GO}$  e de  $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ . As mantas com CNTs apresentaram bastantes heterogeneidades devido à incapacidade de dispersar uniformemente os nanotubos, optando-se por não prosseguir os estudos com as mantas de  $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ . Por sua vez as mantas de  $\text{TiO}_2\text{-GO}$  apresentam folhas de GO distribuídas pela manta ligadas a várias fibras, a análise por UV-Vis mostra que o aumento da quantidade de GO nas mantas de  $\text{TiO}_2\text{-GO}$  aumenta significativamente a capacidade das mantas e absorverem no visível expressado pela largura da banda proibida mais baixa para o  $\text{TiO}_2\text{-GO}$  10% de 2,83 eV que

os 3,22 eV do TiO<sub>2</sub>. A análise de Raman confirmou a presença do GO nas fibras, confirmando também que o tratamento térmico induziu uma ligeira redução indicada pelo aumento da banda G.

Mantas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-GO com várias percentagens de GO foram usadas para fotodegradar alaranjado de metilo. A capacidade de degradação aumentou com o aumento da quantidade de GO nas fibras, este aumento pode ser explicado não só pela capacidade do GO adsorver o corante mas também pela maior capacidade das fibras de TiO<sub>2</sub>-GO absorverem radiação na zona do visível.

Foram criadas mantas de TiO<sub>2</sub> com lantanídeos, esta dopagem com lantanídeos pretendia aumentar a capacidade fotocatalítica das mantas, mas as mantas não apresentaram um aumento da atividade fotocatalítica. Esperava-se que ao juntar lantanídeos e GO se iria obter um efeito sinérgico aumentando significativamente a capacidade de degradação do corante.

Uma das maiores limitações dos materiais estudados, nomeadamente das mantas de fibras de TiO<sub>2</sub> com GO e ou com lantanídeos, reside na fraca resistência mecânica obtida após calcinação, partindo-se facilmente quando manipuladas ou quando sujeitas a agitação durante os ensaios de fotodegradação.

### III.5 Referências

1. Onozuka, K., Ding, B., Tsuge, Y., Naka, T., Yamazaki, M., Sugi, S., Ohno, S., Yoshikawa, M. & Shiratori, S. Electrospinning processed nanofibrous TiO<sub>2</sub> membranes for photovoltaic applications. *Nanotechnology* **17**, 1026–31 (2006).
2. Zhao, J., Jia, C., Duan, H., Li, H. & Xie, E. Structural properties and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanofibers were fabricated by electrospinning. *J. Alloys Compd.* **461**, 447–450 (2008).
3. Li, D. & Xia, Y. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* **3**, 555–560 (2003).
4. Ding, B., Kim, C. K., Kim, H. Y., Seo, M. K. & Park, S. J. Titanium dioxide nanofibers prepared by using electrospinning method. *Fibers Polym.* **5**, 105–109 (2004).
5. Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Beck Tan, N. . The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **42**, 261–272 (2001).
6. Doshi, J. & Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **35**, 151–160 (1995).
7. Son, W. K., Cho, D. & Park, W. H. Direct electrospinning of ultrafine titania fibres in the absence of polymer additives and formation of pure anátase titania fibres at low temperature. *Nanotechnology* **17**, 439–443 (2006).
8. Doh, S. J., Kim, C., Lee, S. G., Lee, S. J. & Kim, H. Development of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *J. Hazard. Mater.* **154**, 118–27 (2008).
9. Aryal, S., Kim, C. K., Kim, K.-W., Khil, M. S. & Kim, H. Y. Multi-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber by electrospinning. *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 75–79 (2008).
10. Jia, C. W., Zhao, J. G., Duan, H. G. & Xie, E. Q. Visible photoluminescence from Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanofibres by electrospinning. *Mater. Lett.* **61**, 4389–4392 (2007).
11. Gong, Z., Tang, D. & Guo, Y. The fabrication and self-flocculation effect of hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles grafted with poly(N-isopropylacrylamide) at ambient temperature via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J. Mater. Chem.* **22**, 16872 (2012).
12. Li, D. & Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* **4**, 933–938 (2004).
13. Moghe, A. K. & Gupta, B. S. Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications. *Polym. Rev.* **48**, 353–377 (2008).
14. Zhao, Y., Cao, X. & Jiang, L. Bio-mimic multichannel microtubes by a facile method.



- J. Am. Chem. Soc.* **129**, 764–5 (2007).
15. Zhao, T., Liu, Z., Nakata, K., Nishimoto, S., Murakami, T., Zhao, Y., Jiang, L. & Fujishima, A. Multichannel TiO<sub>2</sub> hollow fibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.* **20**, 5095 (2010).
  16. Bazilevsky, A. V., Yarin, A. L. & Megaridis, C. M. Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique. *Langmuir* **23**, 2311–4 (2007).
  17. Dong, B., Smith, M. E. & Wnek, G. E. Encapsulation of multiple biological compounds within a single electrospun fiber. *Small* **5**, 1508–12 (2009).
  18. Chen, H., Di, J., Wang, N., Dong, H., Wu, J., Zhao, Y., Yu, J. & Jiang, L. Fabrication of hierarchically porous inorganic nanofibers by a general microemulsion electrospinning approach. *Small* **7**, 1779–83 (2011).
  19. Oh, W. C., Jung, A.-R. & Ko, W.-B. Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity. *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 1338–1347 (2009).
  20. Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F. & Takahashi, K. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165–170 (1999).
  21. Battiston, S., Minella, M., Gerbasi, R., Visentin, F., Guerriero, P., Leto, A., Pezzotti, G., Miorin, E., Fabrizio, M. & Pagura, C. Growth of titanium dioxide nanopetals induced by single wall carbon nanohorns. *Carbon N. Y.* **48**, 2470–2477 (2010).
  22. Wu, Y., Qiao, P., Chong, T. & Shen, Z. Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **14**, 64–67 (2002).
  23. Apostolopoulou, V., Vakros, J., Kordulis, C. & Lycourghiotis, A. Preparation and characterization of [60] fullerene nanoparticles supported on titania used as a photocatalyst. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **349**, 189–194 (2009).
  24. Cao, H., Li, B., Zhang, J., Lian, F., Kong, X. & Qu, M. Synthesis and superior anode performance of TiO<sub>2</sub>@reduced graphene oxide nanocomposites for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **22**, 9759 (2012).
  25. CHEN, M., ZHANG, F. & Oh, W. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO<sub>2</sub> composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Mater.* **24**, 159–166 (2009).
  26. He, L., Ma, R., Du, N., Ren, J., Wong, T., Li, Y. & Lee, S. T. Growth of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on reduced graphene oxide with enhanced lithium-ion storage. *J. Mater. Chem.* **22**, 19061 (2012).
  27. He, Z., Phan, H., Liu, J., Nguyen, T., Thatt, T. & Tan, Y. Understanding TiO<sub>2</sub> Size-Dependent Electron Transport Properties of a Graphene-TiO<sub>2</sub> Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cells Using Conducting Atomic Force Microscopy. 1–5 (2013). doi:10.1002/adma.201303327
  28. Jeon, S., Yun, J., Lee, Y.-S. & Kim, H.-I. Preparation of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic

- acid)/TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite nanofibers and their photobleaching properties. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 487–491 (2012).
29. Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z., Zhang, Y., Ullah, M. & Ahmed, M. Graphene modified Nd/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation. *Ceram. Int.* **39**, 3569–3575 (2013).
  30. Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z. & Ahmad, M. Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive La/TiO<sub>2</sub>-graphene composites. *Appl. Surf. Sci.* **263**, 254–259 (2012).
  31. Kim, C. H., Kim, B.-H. & Yang, K. S. TiO<sub>2</sub> nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon N. Y.* **50**, 2472–2481 (2012).
  32. Vairavapandian, D., Vichchulada, P. & Lay, M. D. Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Anal. Chim. Acta* **626**, 119–29 (2008).
  33. Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
  34. Leary, R. & Westwood, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Carbon N. Y.* **49**, 741–772 (2011).
  35. Oh, W. & Zhang, F. Preparation of MWCNT/TiO<sub>2</sub> Composites by Using MWCNTs and Titanium (IV) Alkoxide Precursors in Benzene and their Photocatalytic Effect and Bactericidal. *B Kor Chem Soc* **30**, (2009).
  36. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
  37. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. & Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–24 (2010).
  38. Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. & Ferrari, A. C. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mater. Today* **15**, 564–589 (2012).
  39. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–9 (2004).
  40. Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J. & Geim, A. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008).
  41. Castro Neto, A. H., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
  42. Geim, A. K. Graphene: status and prospects. *Science* **324**, 1530–4 (2009).

43. Asmatulu, R., Ceylan, M. & Nuraje, N. Study of superhydrophobic electrospun nanocomposite fibers for energy systems. *Langmuir* **27**, 504–507 (2011).
44. Peining, Z., Nair, A. S., Shengjie, P., Shengyuan, Y. & Ramakrishna, S. Facile fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene composite with enhanced photovoltaic and photocatalytic properties by electrospinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 581–5 (2012).
45. Zhao, J., Jia, C., Duan, H., Sun, Z., Wang, X. & Xie, E. Structural and photoluminescence properties of europium-doped titania nanofibers prepared by electrospinning method. *J. Alloys Compd.* **455**, 497–500 (2008).
46. Wang, H., Wang, Y., Yang, Y., Li, X. & Wang, C. Photoluminescence properties of the rare-earth ions in the TiO<sub>2</sub> host nanofibers prepared via electrospinning. *Mater. Res. Bull.* **44**, 408–414 (2009).
47. Zhang, Y., Tang, Z., Fu, X. & Xu, Y. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub>-graphene truly different from other TiO<sub>2</sub>-carbon composite materials? *ACS Nano* **4**, 7303–14 (2010).
48. Aghabozorg, H., Safari, K. & Rashidi, A. Solubility of functionalized carbon nanotubes in different solvents. *J. Appl. Chem. Res.* **3**, 29–33 (2010).
49. Ntim, S. A., Sae-Khow, O., Witzmann, F. A. & Mitra, S. Effects of polymer wrapping and covalent functionalization on the stability of MWCNT in aqueous dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **355**, 383–388 (2011).
50. Encyclopedia Britannica. Britannica Online Encyclopedia. *Encycl. Br.* 1–73 (2010). at <<http://www.britannica.com/>>
51. Gschneidner, K. a & Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. *Elsevier* **13**, 1–473 (1990).
52. Bruce, D. W., O'Hare, D. & Walton, R. I. *Inorganic Materials Series*. (John Wiley & Sons, 2010).
53. Rasband, W. S. ImageJ. at <<http://imagej.nih.gov/ij/>>
54. Xu, C. Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials* **25**, 877–886 (2004).
55. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
56. Mathew, G., Hong, J. P., Rhee, J. M., Leo, D. J. & Nah, C. Preparation and anisotropic mechanical behavior of highly-oriented electrospun poly(butylene terephthalate) fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 2017–2021 (2006).
57. Cacciotti, I., Bianco, A., Pezzotti, G. & Gusmano, G. Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers. *Chem. Eng. J.* **166**, 751–764 (2011).

58. Caratão, B., Carneiro, E., Sá, P., Almeida, B. & Carvalho, S. Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *J. Nanotechnol.* **2014**, 1–5 (2014).
59. Papkov, D., Goponenko, A., Compton, O. C., An, Z., Moravsky, A., Li, X., Nguyen, S. T. & Dzenis, Y. A. Improved Graphitic Structure of Continuous Carbon Nanofibers via Graphene Oxide Templating. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5763–5770 (2013).
60. Zheng, M., Gu, M., Jin, Y. & Jin, G. Preparation, structure and properties of TiO<sub>2</sub>–PVP hybrid films. *Mater. Sci. Eng. B* **77**, 55–59 (2000).
61. Wang, W., Serp, P., Kalck, P. & Faria, J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A Chem.* **235**, 194–199 (2005).
62. Jo, W.-K. Coupling of titania with multiwall carbon nanotubes for decomposition of gas-phase pollutants under simulated indoor conditions. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **63**, 963–970 (2013).
63. Jiang, G., Lin, Z., Chen, C., Zhu, L., Chang, Q., Wang, N., Wei, W. & Tang, H. TiO<sub>2</sub> nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon N. Y.* **49**, 2693–2701 (2011).
64. Motlak, M., Barakat, N. A. M., Akhtar, M. S., Hamza, A. M., Yousef, A., Fouad, H. & Yang, O.-B. Influence of {GO} incorporation in TiO<sub>2</sub> nanofibers on the electrode efficiency in dye-sensitized solar cells. *Ceram. Int.* **41**, 1205–1212 (2015).
65. Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R. & Oskam, G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anátase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **19**, 145605 (2008).
66. Hanaor, D. a H. & Sorrell, C. C. Review of the anátase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
67. Liu, S., Liu, C., Wang, W., Cheng, B. & Yu, J. Unique photocatalytic oxidation reactivity and selectivity of TiO<sub>2</sub>–graphene nanocomposites. *Nanoscale* **4**, 3193 (2012).
68. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O’Shea, K., Entezari, M. H. & Dionysiou, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* **125**, 331–349 (2012).
69. Pant, H. R., Adhikari, S. P., Pant, B., Joshi, M. K., Kim, H. J., Park, C. H. & Kim, C. S. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanofibers on reduced graphene sheets: Novel strategy in electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* **457**, 174–179 (2015).
70. Lambert, T. N., Chavez, C. A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T. J., Wheeler, D. R. & Huber, D. L. Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19812–19823 (2009).
71. Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J. & Hur, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* **170**,

- 226–232 (2011).
72. Serpone, N. Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J. Phys. Chem. B* **110**, 24287–93 (2006).
  73. Maruthamani, D., Divakar, D. & Kumaravel, M. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by reduced graphene oxide in mineralization of Rhodamine B dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **30**, 33–43 (2015).
  74. Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011). doi:10.1002/9783527632695
  75. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S. & Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
  76. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., Saito, R., Cançado, L. G., Jorio, A. & Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–91 (2007).
  77. Tan, P., Deng, Y. & Zhao, Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B* **58**, 5435–5439 (1998).
  78. Cançado, L. G., Reina, a., Kong, J. & Dresselhaus, M. S. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1–9 (2008).
  79. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–959 (2007).
  80. Stankovich, S., Dikin, D. a., Piner, R. D., Kohlhaas, K. a., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
  81. Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. a. & Jorio, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
  82. Huang, C., Li, C. & Shi, G. Graphene based catalysts. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8848 (2012).
  83. Gaya, U. I. & Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 1–12 (2008).
  84. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 2336–2361 (2010).
  85. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).

86. Hauchecorne, B. & Lenaerts, S. Unravelling the mysteries of gas phase photocatalytic reaction pathways by studying the catalyst surface: A literature review of different Fourier transform infrared spectroscopic reaction cells used in the field. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **14**, 72–85 (2013).
87. Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. & Di Somma, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl. Catal. B Environ.* **170-171**, 90–123 (2015).
88. Herrmann, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 85–93 (2010).
89. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
90. Ohtani, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 157–178 (2010).
91. Yu, J., Wang, G., Cheng, B. & Zhou, M. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders. *Appl. Catal. B Environ.* **69**, 171–180 (2007).
92. Jun, J., Dhayal, M., Shin, J.-H., Kim, J.-C. & Getoff, N. Surface properties and photoactivity of TiO<sub>2</sub> treated with electron beam. *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 583–589 (2006).
93. Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E., Lévy, F. & Burri, G. Photoluminescence in TiO<sub>2</sub> anátase single crystals. *Solid State Commun.* **87**, 847–850 (1993).
94. Li, H., Zheng, K., Sheng, Y., Song, Y., Zhang, H., Huang, J., Huo, Q. & Zou, H. Facile synthesis and luminescence properties of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanobelts. *Opt. Laser Technol.* **49**, 33–37 (2013).
95. Weber, A. S., Grady, A. M. & Koodali, R. T. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 683 (2012).
96. Xu, A.-W., Gao, Y. & Liu, H.-Q. The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Catal.* **207**, 151–157 (2002).
97. Chen, D., Zhu, Q., Lv, Z., Deng, X., Zhou, F. & Deng, Y. Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3129–3134 (2012).
98. Borlaf, M., Colomer, M. T., Moreno, R. & de Andrés, A. Structural and Photoluminescence Study of Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> Xerogels as a Function of the Temperature Using Optical Techniques. *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 338–345 (2015).
99. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **375**, 1–11 (2010).
100. Shi, H., Zhang, T. & Wang, H. Preparation and photocatalytic activity of La<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>

- co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue. *Journal of Rare Earths* **29**, 746–752 (2011).
101. Quan, X., Zhao, Q., Tan, H., Sang, X., Wang, F. & Dai, Y. Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol–gel process. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 90–98 (2009).
  102. Štengl, V., Bakardjieva, S. & Murafa, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 217–226 (2009).
  103. Hassan, M. S., Amna, T., Yang, O.-B., Kim, H.-C. & Khil, M.-S. TiO<sub>2</sub> nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **38**, 5925–5930 (2012).





## IV Síntese de Fibras P(VDF-TrFE) com TiO<sub>2</sub>

---

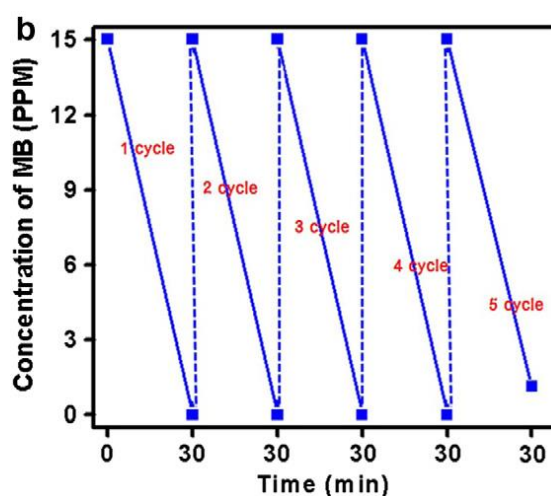
Com o objetivo de obter mantas catalíticas com resistência mecânica adequada à manipulação das mesmas, foi testada uma abordagem diferente na qual se procedeu à imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de origem comercial, em fibras de poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE) com e sem GO, sem remoção do polímero no final. Este polímero foi escolhido pelas suas propriedades mecânicas, resistência química e excelentes propriedades eletroativas. De salientar que este trabalho foi desenvolvido em colaboração com investigadores da Universidade do Minho. Por este motivo, os ensaios de fotocatalise foram realizados usando um equipamento diferente do referido nos capítulos anteriores. Para efeitos de comparação, foram testadas algumas fibras de TiO<sub>2</sub> produzidas no âmbito do capítulo III, mas a fraca resistência mecânica à manipulação das fibras impediu o seu uso neste equipamento.

# Índice

<b>I</b>	<b>SÍNTESE DE FIBRAS P(VDF-TRFE) COM TIO<sub>2</sub></b> .....	<b>163</b>
I.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE FIBRAS POLIMÉRICAS COMO SUPORTE PARA TiO <sub>2</sub> .....	165
I.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	168
I.2.1	<i>Materiais</i> .....	168
I.2.2	<i>Métodos</i> .....	169
I.2.2.1	Preparação das nanopartículas compósitas .....	169
I.2.2.2	Preparação das mantas de P(VDF-TrFE).....	169
I.2.3	<i>Caracterização dos materiais</i> .....	170
I.2.3.1	Morfologia e tamanho .....	170
I.2.3.2	Difração de raios X (DRX) .....	170
I.2.3.3	Espectroscopia ultravioleta-visível .....	171
I.2.3.4	Espectroscopia de infravermelho .....	171
I.2.3.5	Ensaio fotocatalítico .....	171
I.3	RESULTADOS.....	172
I.3.1	<i>Nanocompósitos TiO<sub>2</sub>-GO</i> .....	172
I.3.2	<i>Mantas P(VDF-TrFE) com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-GO</i> .....	177
I.3.3	<i>Estudos de Fotocatálise</i> .....	182
I.4	CONCLUSÃO .....	188
I.5	REFERÊNCIAS .....	190

## IV.1 Breve revisão bibliográfica sobre fibras poliméricas como suporte para TiO<sub>2</sub>

A recuperação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para reutilização ou reciclagem é um procedimento caro e moroso e é uma das desvantagens do uso deste tipo de materiais catalíticos em suspensão. Assim, a imobilização do TiO<sub>2</sub> em suportes que permitam a sua rápida e fácil reutilização ou reciclagem torna-se imperativa. Por exemplo, Kim *et al*<sup>1</sup> reutilizaram, com sucesso, um compósito de TiO<sub>2</sub>-fibra de carbono para degradar uma solução contendo azul de metileno (MB), verificando apenas na quinta utilização uma ligeira diminuição da atividade fotocatalítica (Figura IV-1). Estes compósitos foram preparados por síntese de partículas de TiO<sub>2</sub> à superfície de fibras de carbono, obtidas a partir de fibras eletrofiadas de poliácrlonitrilo (PAN) a partir de um precursor alcóxido.

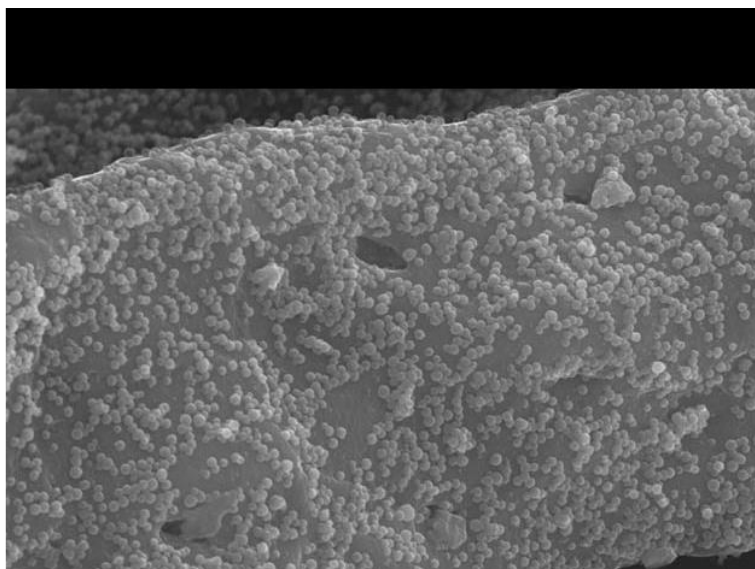


**Figura IV-1: Atividade fotocatalítica do compósito TiO<sub>2</sub>-fibra de carbono para a degradação do MB durante 5 ciclos. <sup>1</sup>**

Por sua vez, Lei *et al*<sup>2</sup> conseguiu atingir 25 ciclos de reutilização de TiO<sub>2</sub> através da imobilização em membranas de álcool polivinílico. Os autores conseguiram obter uma ligação química entre o substrato polimérico e o TiO<sub>2</sub> através de um tratamento térmico.

Análises posteriores ao tratamento térmico mostraram o aparecimento de ligações Ti-O-C que serão responsáveis pela ligação entre o TiO<sub>2</sub> e o polímero.

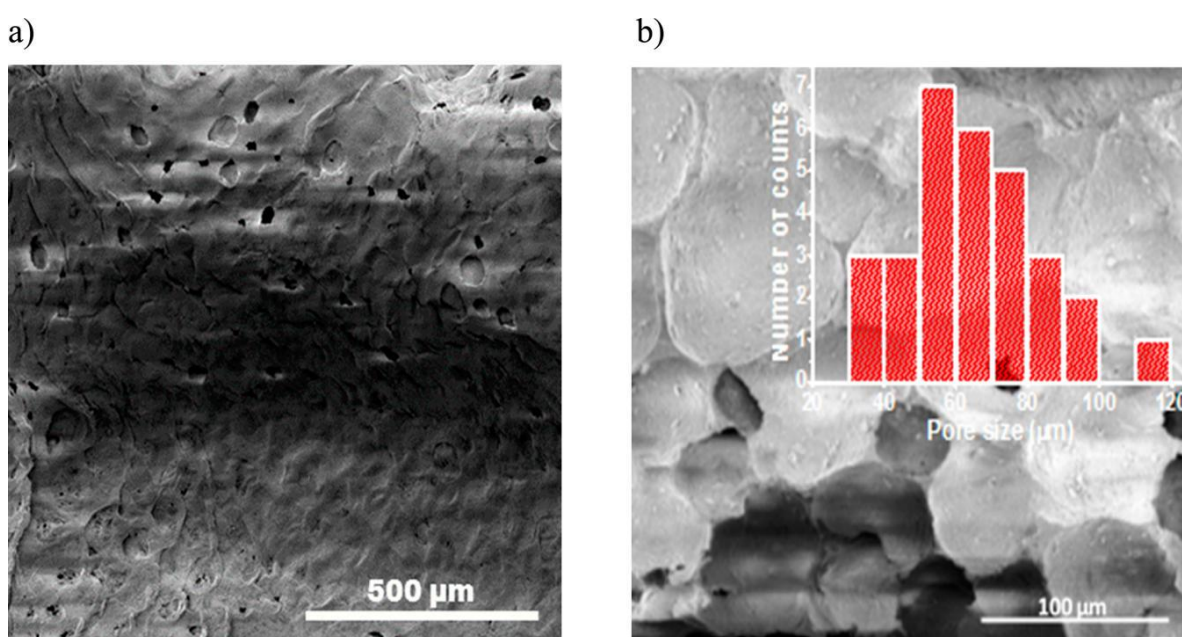
Mukherjee *et al*<sup>3</sup> imobilizaram partículas de TiO<sub>2</sub> comercial (P25, Degussa) em membranas de polivinil álcool com gelatina observando que as membranas que obtiveram melhor performance fotocatalítica são as que apresentavam a estrutura com maior porosidade. Também observaram que o polímero de suporte sofre degradação por ação da luz ultravioleta e provavelmente por ação do próprio TiO<sub>2</sub>. É possível proteger o material de suporte através da criação de uma camada intermédia de sílica. Por exemplo Gonçalves *et al*<sup>4</sup> criaram fibras de celulose/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (Figura IV-2) e conseguiram proteger com sucesso as fibras de celulose da atividade catalítica do TiO<sub>2</sub>.



**Figura IV-2: Fibra de celulose/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.<sup>4</sup>**

Matsuzawa *et al*<sup>5</sup> imobilizaram partículas de TiO<sub>2</sub> por interação electrostática em substratos poliméricos e tal como Gonçalves também protegeram o polímero com uma camada intermédia de sílica complementada por uma outra camada do co-polímero polivinil cloreto - polivinil acetato (PVC-PVA). Utilizaram com sucesso este material para construir filtros de ar que fotodegradam tolueno com sucesso.

Recentemente, Martins *et al*<sup>6</sup> apresentaram um estudo da atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> dopado com érbio e TiO<sub>2</sub> co-dopado com érbio e praseodímio imobilizados numa membrana de poli(floureto de vinilideno- trifluoretileno) ((P(VDF-TrFE)) preparada por *solvent casting*. Os autores defendem que o polímero permite não só a recuperação e a reutilização do catalisador, mas também impede a recombinação do par eletrão-lacuna fotogerado. As membranas de P(VDF-TrFE) possuem uma estrutura microporosa perfeita para a imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Figura IV-3), que em conjunto com os dopantes degradam uma solução de MB após 100 minutos de exposição UV.



**Figura IV-3: imagem de SEM da a) superfície e b) corte-transversal de uma membrana nanocomposita de 0,5% Er-TiO<sub>2</sub>/P(VDF-TrF).<sup>6</sup>**

Os co-polímeros de P(VDF-TrFE) têm atraído significativo interesse científico e tecnológico devido à sua resistência química, boas propriedades mecânicas e excelentes propriedades eletroativas, devido à presença de ligações C-F muito estáveis. Adicionalmente este co-polímero apresenta uma boa resistência à radiação UV tornando-o ideal para aplicações fotocatalíticas.<sup>7</sup>

O PVDF é um polímero semicristalino que cristaliza geralmente numa estrutura esferulítica. As esferulites são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização

crecem radialmente a partir de um centro comum. Este polímero é conhecido pelo seu polimorfismo. Dependendo das condições de processamento encontram-se pelo menos quatro estruturas cristalinas diferentes designadas por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ .<sup>8</sup> A fase  $\beta$  é o polimorfo que possui melhores propriedades eletroativas, sendo a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor, atuador e transdutor.<sup>9</sup> A introdução de diferentes monómeros na cadeia molecular de um polímero leva à produção de um copolímero. Assim, pode-se obter um novo material polimérico com parte das propriedades do homopolímero (polímero inicial), entretanto, com novas propriedades. Os monómeros do TrFE apresentam uma barreira rotacional alta, refletindo-se numa fase cristalina com maior grau de irregularidades em relação ao PVDF. Possuem um grau de cristalinidade que varia de 49 a 73%, com as respectivas temperaturas de fusão de 198 °C até 203 °C. A grande diferença no grau de cristalinidade é atribuída aos diferentes processos de obtenção das amostras.<sup>10</sup> A combinação de ligações de monómeros VDF e TrFE na produção do copolímero P(VDF-TrFE) é de caráter aleatório. Uma amostra especificada por P(VDF TrFE)<sub>m/n</sub> será uma macromolécula com m mol% de monómeros de VDF (CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) e n mol% de monómeros de TrFE (CH<sub>2</sub>=CHF) (m+n =100), com uma distribuição não homogênea dos monómeros na macromolécula, seguindo uma distribuição de probabilidades binominal. Os monómeros de VDF e TrFE, quando em conveniente relação molar, cristalizam a partir da fusão ou por solução diretamente numa fase polar e ferroelétrica constituída por cadeias transplanares semelhantes à fase  $\beta$  do PVDF. Nestas condições apresentam propriedades piroelétricas e piezoelétricas também comparáveis às do PVDF- $\beta$ .<sup>10</sup>

## IV.2 Materiais e Métodos

### IV.2.1 Materiais

Os reagentes usados neste capítulo foram: nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25–AEROXIDE) adquiridas à Evonik Industries AG, poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE))

(70/30) adquirido à Solvay, os solventes N,N- dimetilformamida (99,8%) e metil-etil-cetona adquiridos à Sigma Aldrich e etanol (96%) adquirido à Panreac.

O óxido de grafeno (GO) foi preparado de acordo com o procedimento descrito no capítulo II (§II.2.3).

## **IV.2.2 Métodos**

### **IV.2.2.1 Preparação das nanopartículas compósitas**

O método experimental seguido para a preparação das nanopartículas compósitas foi o seguinte:

- 1 mg de GO (0,25 mL de uma dispersão de 4 mg/mL) foi disperso numa mistura de água destilada (40 mL) e etanol (20 mL) em agitação magnética durante 1 hora;
- Em seguida, adicionaram-se 100 mg of TiO<sub>2</sub> sob agitação durante 2 horas para assegurar uma completa homogeneização;
- Por fim, 15 mL da suspensão obtida foram colocados em autoclave de 20 mL, selados e mantidos a 120 °C durante 3h.

O nanocompósito resultante (TiO<sub>2</sub>-GO) foi lavado várias vezes com água destilada e seco por liofilização para prevenir aglomeração. Refira-se que o GO obtido é parcialmente reduzido durante o processo de obtenção. As partículas de TiO<sub>2</sub> (P25) simples foram sujeitas ao mesmo tratamento hidrotermal para melhor comparação dos resultados obtidos.

### **IV.2.2.2 Preparação das mantas de P(VDF-TrFE)**

As mantas eletrofiadas de P(VDF-TrFE) foram preparadas seguindo o seguinte procedimento:

1. O polímero P(VDF-TrFE) foi dissolvido em N,N- dimetilformamida/ metil-etil-cetona (85/15, vol/vol). A concentração de polímero presente em solução correspondeu a 15 % (m/m);
2. Diferentes concentrações (0, 3, 5, 8 e 20 % m/m) de partículas compósitas TiO<sub>2</sub>-GO foram dispersas na solução do polímero, durante 2h, num banho de ultrassons.

Neste método foi utilizado um sistema de eletrofiação laboratorial constituído por uma fonte de alta tensão (Glassmann PS/FC30P04) ligada a uma seringa com uma agulha metálica controlada por uma bomba de infusão (Syringepump) e a terra ligada ao coletor, que neste caso é uma placa coberta por uma folha de alumínio. As condições de eletrofiação usadas foram as seguintes:

- a) Fluxo de 0,5 mL/h;
- b) Voltagem aplicada de 22,5 kV;
- c) Distância entre o coletor e a agulha de 15 cm;
- d) Parâmetros ambientais como a temperatura e humidade não foram possíveis de controlar.

## **IV.2.3 Caracterização dos materiais**

### **IV.2.3.1 Morfologia e tamanho**

A morfologia e o tamanho das nanopartículas e das fibras foram analisadas por SEM, usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II e III.

### **IV.2.3.2 Difração de raios X (DRX)**

Os espectros de DRX foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.



#### IV.2.3.3 Espectroscopia ultravioleta-visível

Os espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

#### IV.2.3.4 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho das nanopartículas foram adquiridos num equipamento FTIR Mattson Galaxy series 7000. A aquisição dos espectros foi feita em pastilhas de KBr, com 125 scans e uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> entre os 4000 cm<sup>-1</sup> e os 350 cm<sup>-1</sup>.

A análise de FTIR das membranas fibrosas obtidas por eletrofiação foi efetuada num equipamento Alpha FTIR da Bruker em ATR (attenuated total reflectance) dos 4000 to 600 cm<sup>-1</sup>. Os espectros de FTIR foram adquiridos com 32 scans e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### IV.2.3.5 Ensaios fotocatalíticos

A performance fotocatalítica das mantas de P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub> e P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub>-GO foi avaliada nas regiões do UV-A e do visível.

Para os estudos na região UV-A usaram-se mantas com 12 cm<sup>2</sup> imersas numa cuvette de quartzo, com 1 cm de percurso ótico, contendo 13 mL de uma solução de azul de metileno (10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>). A célula de quartzo foi então irradiada com a linha 365 nm de uma fonte LED de elevada potência (Thorlabs, 700 mA) com um pico de excitação aos 365 nm. A radiação foi ajustada a ~4 mW cm<sup>-2</sup> com um medidor de irradiância da Delta Ohm.<sup>11</sup> A absorvância da solução de MB foi monitorizada em intervalos de 2 minutos usando um espectrómetro ScanSpecUV-Vis, da ScanSci no intervalo de 300 a 900 nm.

Para determinar a atividade fotocatalítica no visível, amostras circulares de 9 cm de diâmetro foram colocadas num copo com 50 mL de uma solução de MB (10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>). O copo foi colocado num simulador solar da Ingenieurbüro Mencke & Tegtmeier GmbH

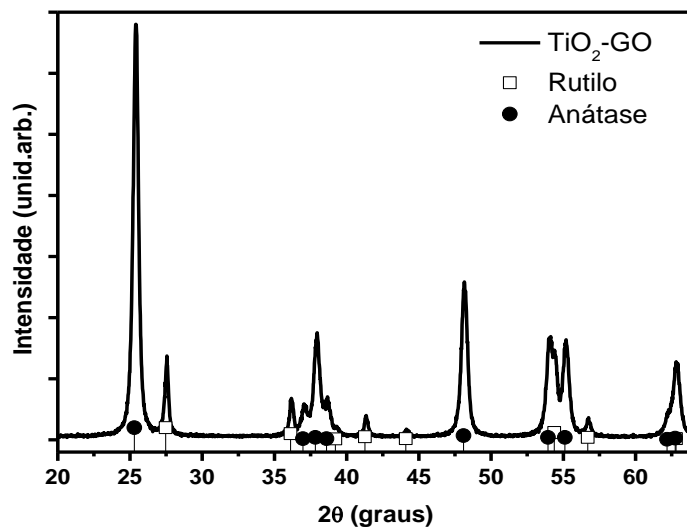
(Germany) e monitorizado com Susicontrol software (version 2.9.0), com uma irradiância de 9.8 mW cm<sup>-2</sup>.

Para ambas as experiências, UV e visível, a taxa de degradação do MB foi analisada através da monitorização a intensidade do pico de absorção máxima do MB a 663 nm.

## IV.3 Resultados

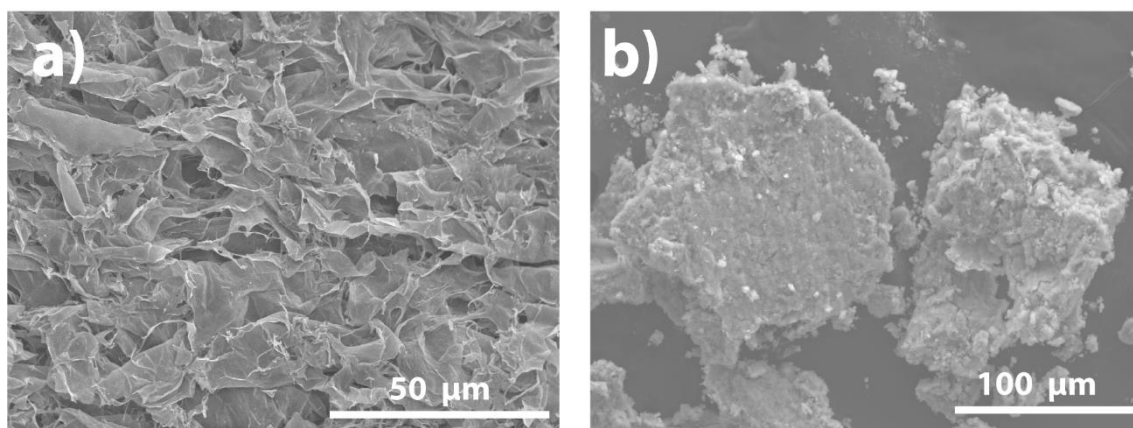
### IV.3.1 Nanocompósitos TiO<sub>2</sub>-GO

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-GO foram caracterizadas por DRX para avaliar a sua estrutura cristalina. Como está ilustrado na Figura IV-4 as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-GO exibem fortes máximos de difração a 25° e 48°, indicando TiO<sub>2</sub> na fase anátase e, adicionalmente, picos de difração a 27°, 36°, e 55° indicando TiO<sub>2</sub> na fase rutilo. Todos os máximos de difração estão em boa concordância com os espectros padrão, JCPDS nº: 88-1175 e 84-1286. A elevada intensidade dos picos de TiO<sub>2</sub> impede a possível visualização da presença de GO, que apresenta picos de difração a 10 ou 42°. <sup>12,13</sup> A análise quantitativa realizada indica a presença de 77% de anatase e 26% de fase rutilo, o que está de acordo com os valores anunciados para TiO<sub>2</sub> (Degussa, P25), um material padrão na área da fotocatalise e que contém fases de anatase e rutilo, numa proporção de cerca de 3:1. <sup>14</sup>



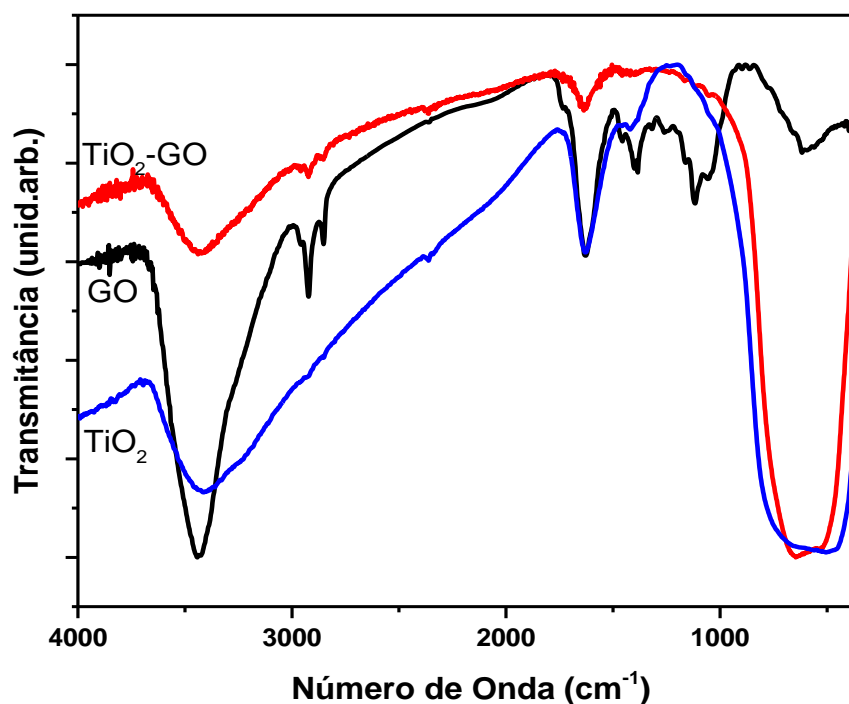
**Figura IV-4: DRX dos nanocompósitos  $\text{TiO}_2$ -GO, estando representados os principais máximos de difração para a anatase (●) e para o rutilo (□).**

A análise SEM das folhas de óxido de grafeno, Figura IV-5(a), mostra as rugas naturais deste tipo de nanoestruturas de carbono preparados através de esfoliação química.<sup>15</sup> Após o tratamento hidrotérmico com  $\text{TiO}_2$ , os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ -GO mostram uma grande aglomeração de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  cobrindo completamente as folhas de GO. A proporção em massa de  $\text{TiO}_2$ /GO utilizada para a síntese foi de 1%, a mesma percentagem usada por Zhang *et al.*<sup>12</sup>. Tendo em conta esta proporção não é surpreendente que, durante o tratamento hidrotérmico, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tendam a aglomerar ao redor das folhas GO formando as estruturas visíveis na Figura IV-5(b), uma vez que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estão em clara maioria em relação às nanofolhas de GO.



**Figura IV-5: Imagens de SEM de a) Folhas de GO e b) nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>-GO.**

Na Figura IV-6 apresentam-se os espectros de FTIR do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO e dos respectivos materiais base, que lhe deram origem, o TiO<sub>2</sub> e o GO. No espectro do GO são claramente visíveis as bandas associadas às vibrações de alongamento da ligação O-H a 3445 cm<sup>-1</sup><sup>16</sup> e às vibrações simétricas e assimétricas da ligação C-H a 2922 e 2856 cm<sup>-1</sup><sup>17</sup>, respetivamente. Os grupos carboxílicos situados nas arestas das folhas de GO apresentam vibrações características da ligação dupla C=O a 1717 cm<sup>-1</sup><sup>18</sup>. Vibrações associadas à estrutura gráfica não oxidada aparecem a 1626 cm<sup>-1</sup><sup>19</sup> e vibrações correspondentes à ligação O-H a 1400 cm<sup>-1</sup><sup>20</sup>. Os grupos epoxi apresentam vibrações da ligação C-O a 1259 cm<sup>-1</sup> e 1119 cm<sup>-1</sup><sup>18</sup>. Por fim, é observada a vibração da ligação C-O associada a grupos hidroxilos a 1055 cm<sup>-1</sup><sup>20</sup>.



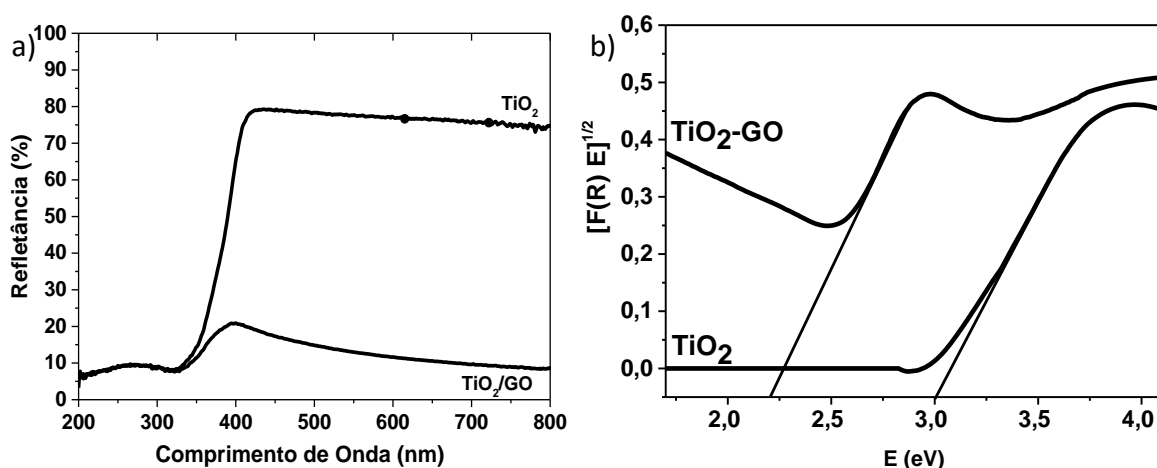
**Figura IV-6:** Espectro de FTIR de partículas de TiO<sub>2</sub>, óxido de grafeno e do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO.

No que diz respeito ao espectro do TiO<sub>2</sub>, uma banda larga que vai dos 1000 aos 450 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações (*stretching modes*) associadas à ligação Ti-O-Ti<sup>21</sup>, outra banda larga, desta vez localizada a 3400 cm<sup>-1</sup> e a banda localizada a 1650 cm<sup>-1</sup> identificam, respetivamente, a presença de água adsorvida à superfície e de grupos hidroxilo<sup>22</sup>.

No espectro do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO é possível identificar a presença da maioria das bandas previamente assinaladas para o GO e para o TiO<sub>2</sub>. É provável que durante a preparação, especificamente durante o tratamento em autoclave, que o GO seja sujeito a uma parcial redução química, que se traduz na eliminação de vários grupos funcionais contendo oxigénio. Adicionalmente, a forte absorção entre 1000 e 450 cm<sup>-1</sup> é deslocada para números de onda mais baixos, o que sugere a presença de ligações Ti-O-Ti e Ti-O-C no nanocompósito. De acordo com vários autores este deslocamento indica uma interação química entre os grupos hidroxilos presentes na superfície do TiO<sub>2</sub> e os grupos funcionais do GO.<sup>12,20,23</sup>

Com base nestes resultados é possível concluir que a preparação de compósitos de TiO<sub>2</sub>-GO pelo método hidrotermal foi plenamente conseguido.

A forma como o GO altera as propriedades óticas do TiO<sub>2</sub> foi analisada recorrendo a espectroscopia de UV-Vis. Os resultados mostram que na região entre os 400 e os 800 nm, as partículas de TiO<sub>2</sub> refletem entre 75 a 80% da radiação incidente, enquanto o compósito TiO<sub>2</sub>-GO reflete apenas 10 a 20% (Figura IV-7a). Esta diferença indica que o nanocompósito apresenta uma absorção larga na zona visível do espectro, em acordo com a cor cinzenta escura apresentada pelo mesmo. Esta característica sugere que o nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO seja ativo fotocataliticamente usando radiação visível. Resultados similares foram previamente reportados para compósitos de TiO<sub>2</sub>-GO, mostrando uma maior absorvância no visível de 400 a 800 nm em relação ao TiO<sub>2</sub> puro.<sup>24,25</sup> Igualmente, os resultados descritos no capítulo II desta tese para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-GO corroboram este resultado na medida em que estas apresentam atividade fotocatalítica superior à das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, na região do visível (Figura II-22).



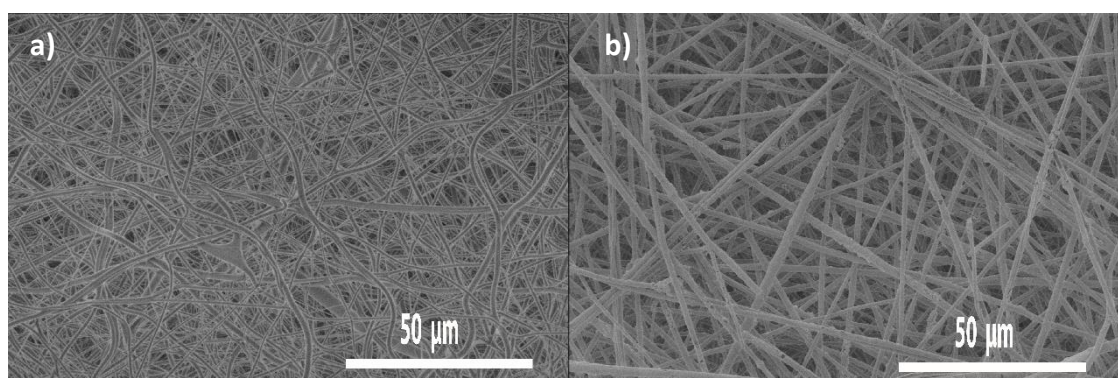
**Figura IV-7: a) Espectro de refletância difusa (UV- Vis) do TiO<sub>2</sub> e do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO, b) Kubelka-Munk vs Energia (eV).**

É possível estimar a energia da banda proibida através da Figura IV-7b, onde os valores de refletância são convertidos pela equação de *Kubelka Munk* (equação II-4) e o comprimento

de onda é convertido na respetiva energia em eV. Desta forma, os valores calculados para a energia da banda proibida dos materiais foram de 3,01 eV para o TiO<sub>2</sub> e de 2,21 eV para o nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO. A energia da banda proibida estimada para as nanopartículas está dentro do esperado, sendo consistente com outros trabalhos que têm reportado valores da energia da banda proibida entre os ~3,0 e os 3,2 eV.<sup>26,27</sup> Por sua vez os valores da energia da banda proibida do GO, estão intimamente ligados ao método de síntese utilizado e ao seu estado de redução.<sup>26,28</sup> Convém realçar que as partículas de TiO<sub>2</sub>, nos nanocompositos de TiO<sub>2</sub>-GO não estão dopadas com GO, uma vez que a dopagem implicaria mudanças na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, que normalmente ocorre com a introdução de impurezas na rede cristalina.<sup>29</sup> De facto, tal como é mostrado nas imagens de SEM, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> cobrem as folhas de GO. Por isso, o valor da energia da banda proibida mais baixo, para o nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO, tem origem nas ligações covalentes entre os grupos contendo oxigénio do GO e os átomos de Ti (Ti-O-C), criadas durante o tratamento térmico em autoclave<sup>12,25</sup>, tal como foi observado nas análises de FTIR.

### IV.3.2 Mantas P(VDF-TrFE) com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-GO

A morfologia das mantas de P(VDF-TrFE) (Figura IV-8a) obtidas por eletrofiação apresentam uma superfície lisa, sem formação de contas e com as fibras distribuídas aleatoriamente.

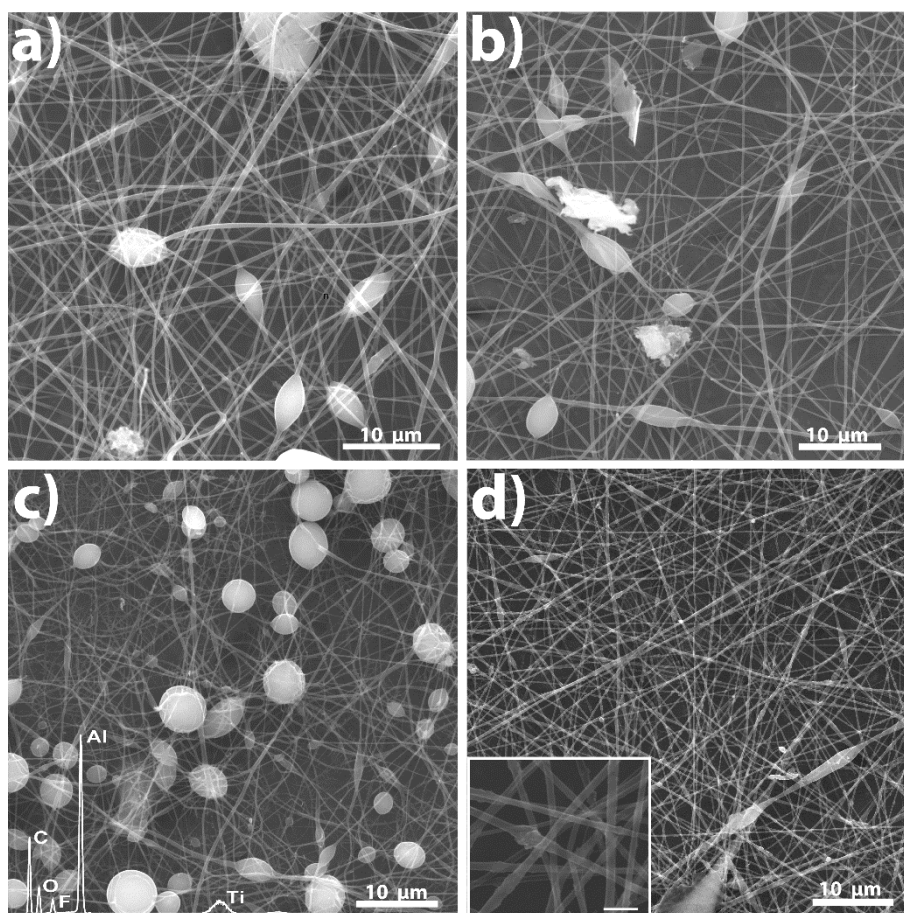


**Figura IV-8: Imagens de SEM de mantas de a) P(VDF-TrFE) e de b) P(VDF-TrFE) com 8% (m/m) de TiO<sub>2</sub>.**

Pode observar-se ainda uma certa curvatura das fibras que parecem entrelaçadas entre si. No caso das mantas eletrofiadas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Figura IV-8b) ocorre um claro aumento do diâmetro das fibras (de  $189 \pm 100$  nm no caso do copolímero simples e de  $228 \pm 67$  no copolímero com TiO<sub>2</sub>), que neste caso parecem apresentar uma maior rigidez evidenciada pela ausência de curvatura, em oposição com o que acontece para o copolímero simples. É de assinalar a clara presença das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na superfície das fibras, o que parece indicar que existe uma segregação destas para a superfície. De referir que este facto é importante, já que se pretende tirar partido das propriedades fotocatalíticas destas nanopartículas, o que não aconteceria se elas ficassem revestidas pelo polímero no interior das fibras

Na Figura IV-9 observa-se que as mantas de P(VDF-TrFE) obtidas na presença do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO apresentam fibras lisas, embora com presença de contas, menos visível para a amostra com 20% (m/m) de nanocompósito. Nestas imagens não se observa claramente a presença de GO nas mantas, facto que pode ser devido à pequena percentagem de GO presente no compósito final.





**Figura IV-9: Imagens de SEM de mantas de P(VDF-TrFE)- $\text{TiO}_2$ -GO com: a) 3%, b) 5% c) 8% e d) 20% (m/m) de  $\text{TiO}_2$ -GO. Gráfico EDS encontra-se inserido em c). Em d) encontra-se inserido detalhe da estrutura da fibra.**

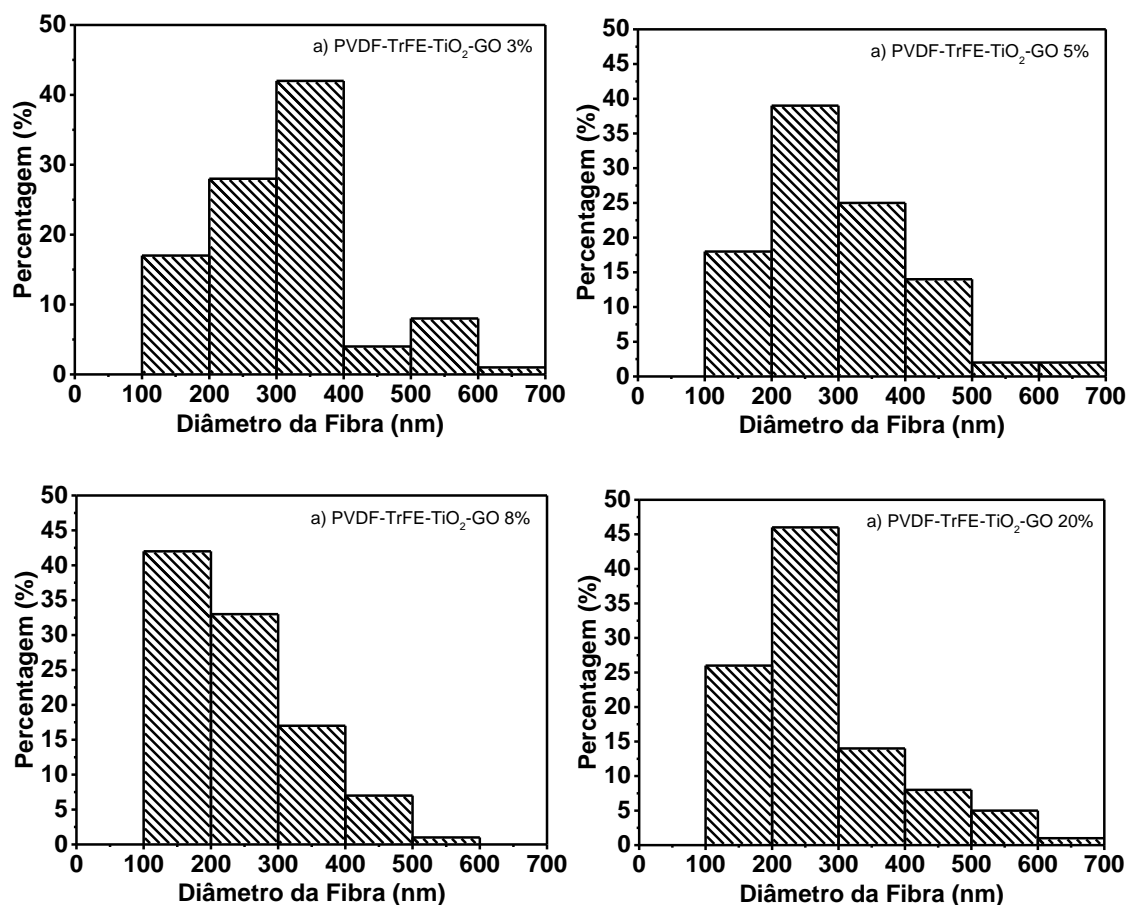
O número de contas presentes nas mantas parece aumentar com o aumento da percentagem de  $\text{TiO}_2$ -GO adicionada até 8 % (m/m), dando origem a fibras tipo colar de contas (Figura IV-9d). Este resultado é interessante, tendo em conta que Yu *et al.*<sup>30</sup> reportou mantas com fibras de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -PAN tipo colar de contas que exibem atividades fotocatalíticas superiores a mantas formadas com fibras lisas na degradação de contaminantes orgânicos sob radiação visível, muito provavelmente devido ao aumento da dispersão da luz e do aumento da área superficial disponível. Com a adição de 20 % (m/m) de nanocompósito observa-se uma diminuição da presença de contas, o que poderá ser devido a um aumento da condutividade da solução originada pela presença do  $\text{TiO}_2$ -GO usada na eletrofiação, embora esta não tenha sido medida.

A análise elementar por EDS (inserida na Figura IV-9c) permite identificar a presença dos elementos C, O, Ti e F. Todos estes elementos podem ser atribuídos às fibras nanocompósitas, especificamente o C ao polímero, GO e filme de carbono depositado para análise por SEM/EDS, o O pertence às partículas nanocompósitas TiO<sub>2</sub>-GO e F ao polímero. A presença de um pico forte de Al corresponde à folha de alumínio que serve de suporte à manta.

Fibras puras de PVDF-TrFE apresentam um diâmetro médio de  $189 \pm 100$  nm (Figura IV-4), enquanto que as mantas nanocompósitas apresentam uma diminuição do diâmetro médio que vai desde  $318 \pm 126$  até  $226 \pm 93$  nm, para as amostras de 3 a 8% (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO (Tabela IV-I). Pela análise dos histogramas apresentados na Figura IV-10 observa-se claramente esta tendência, visível no aumento do número de fibras com diâmetros compreendidos entre os 100 e os 200 nm, com exceção das fibras com P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub>-GO 20% (m/m) que apresentam uma maior quantidade de fibras com tamanhos compreendidos entre os 200 e os 300 nm. A adição crescente de TiO<sub>2</sub>-GO à solução do polímero aumenta a condutividade da solução que se traduz na obtenção de fibras com diâmetros mais finos (Tabela IV-I) até 8 % (m/m) de concentração, devido ao aumento do estiramento mecânico induzido pelo campo elétrico aplicado. Para um teor de 20 % (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO, a quantidade de partículas nanocompósitas presente nas fibras deve sobrepor-se ao efeito do estiramento, obtendo-se assim um diâmetro médio superior ao das concentrações anteriores.

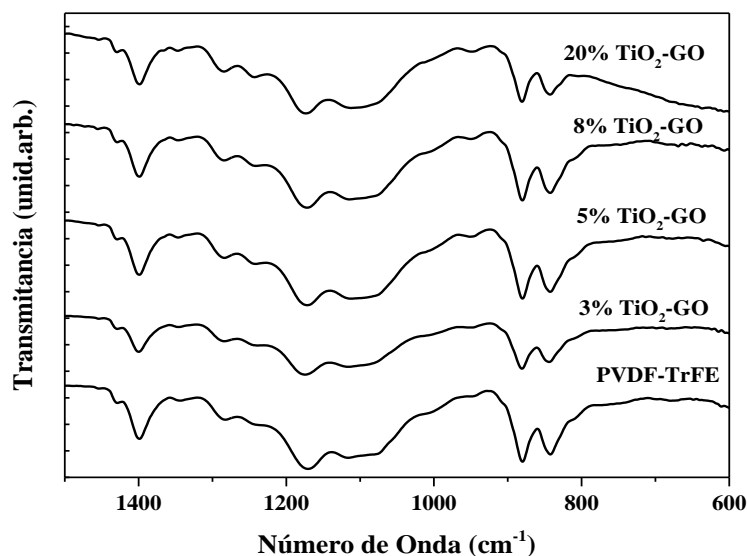
**Tabela IV-1: Resumo dos diâmetros das fibras PVDF-TrFE-TiO<sub>2</sub>-GO.**

Quantidade TiO <sub>2</sub> -GO (% m/m)	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
<b>3</b>	318	126	136	635
<b>5</b>	308	108	131	616
<b>8</b>	226	93	109	531
<b>20</b>	286	117	128	638



**Figura IV-10: Histogramas dos diâmetros das fibras PVDF-TrFE. Com a) 3%, b) 5%, c) 8% e d) 20% (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO.**

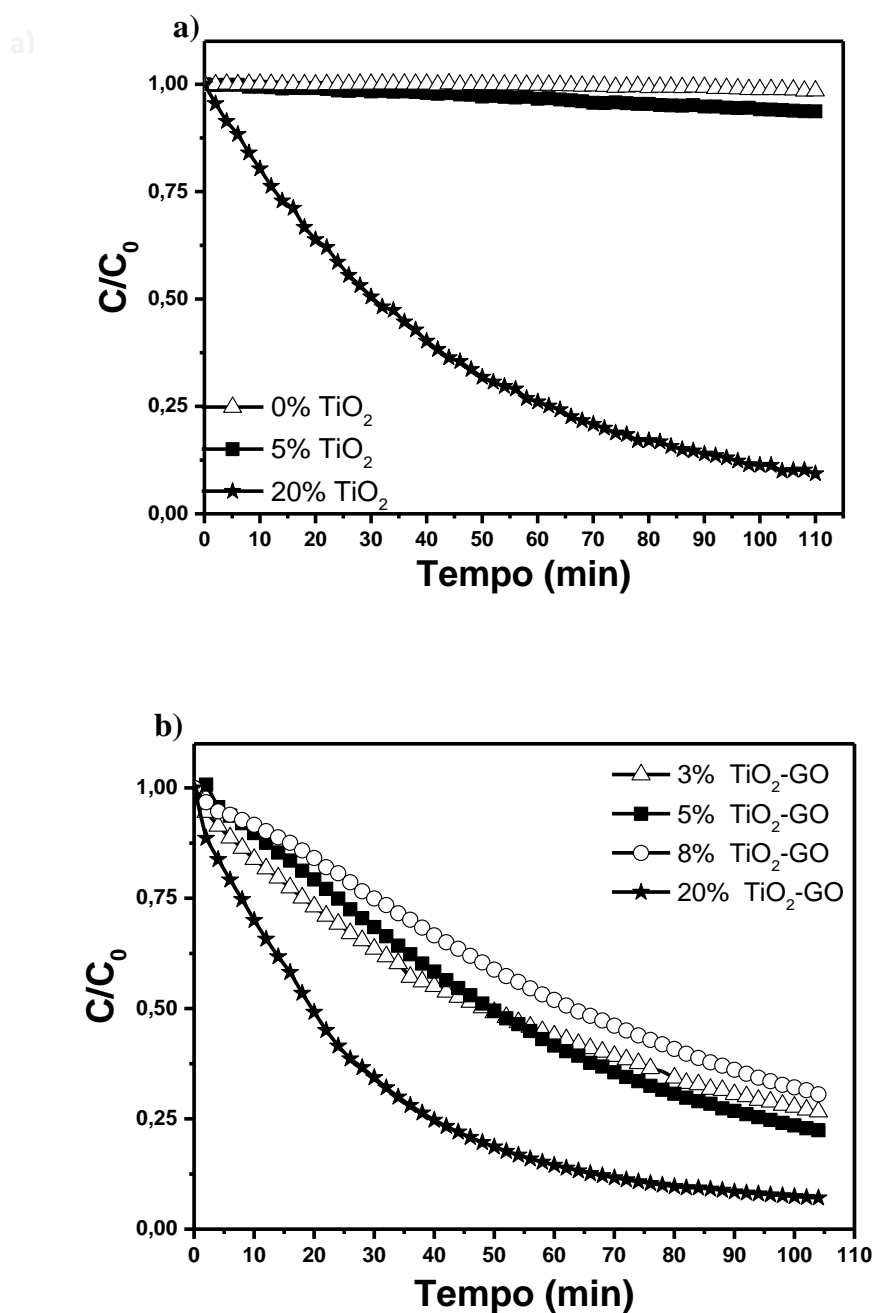
A análise por FTIR-ATR às mantas eletrofiadas de PVDF-TrFE-TiO<sub>2</sub>-GO, apresentada na Figura IV-11, confirma que o polímero cristaliza na fase  $\beta$  eletroativa. Assim, o espectro é dominado pelas bandas situadas a 840 e 1279 cm<sup>-1</sup> correspondentes a fase  $\beta$  e não são visíveis as bandas características da fase não polar  $\alpha$  que apresenta bandas características a 766, 795 e 855 cm<sup>-1</sup> ou a da fase  $\gamma$  com bandas a 810 e 833 cm<sup>-1</sup>.<sup>31</sup> De notar que a adição do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO não influencia a fase em que o polímero cristaliza, nem aparecem novas bandas específicas que traduzam ligação entre o compósito e o polímero.



**Figura IV-11: Espectros de FTIR das mantas de P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub>-GO.**

### **IV.3.3 Estudos de Fotocatálise**

A atividade fotocatalítica das fibras de P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub>-GO preparadas com 3, 5 8 e 20% em massa de TiO<sub>2</sub>-GO foi medida através da fotodegradação de azul-de-metileno (MB) sob irradiação UV e luz solar simulada. As amostras de controlo de polímero simples e polímero com TiO<sub>2</sub> mas sem GO também foram analisadas e os resultados são apresentados na Figura IV-12 para a irradiação UV e na Figura IV-13, para a luz solar simulada.



**Figura IV-12: Fotodegradação de azul-de-metileno com radiação UV pelas mantas de a) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$  e b) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ -GO.**

Como esperado, a membrana de polímero sem adição de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ -GO não apresenta atividade fotocatalítica significativa, apenas uma variação de aproximadamente 1% que

pode ser atribuída à adsorção do corante à superfície da fibra. A amostra com 5% (m/m) de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, após 90 minutos de irradiação, apresenta uma eficiência na remoção do corante de 15% associada a uma constante ( $k$ ), de primeira ordem, de 0,012 min<sup>-1</sup>. Por sua vez, o aumento para 20% (m/m) de TiO<sub>2</sub> traduz-se em um aumento da eficiência para 92% associada agora a uma constante de 0,022 min<sup>-1</sup>. Os valores obtidos estão de acordo com outros trabalhos, que mostram que o aumento da quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25) imobilizadas em substratos poliméricos (por exemplo: PA12 - polyamide 12)<sup>32</sup> origina não só um aumento da eficiência na remoção do corante como também um aumento da constante associada a essa remoção.

Analizando, agora, o desempenho das mantas com nanopartículas compósitas de TiO<sub>2</sub>-GO, os resultados (Figura IV-12b) mostram que o aumento da quantidade de nanocompósito nas mantas se traduz num aumento da eficiência fotocatalítica com 63, 77, 65 e 93% de eficiência para 3, 5, 8 e 20% (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO. As constantes apresentam uma tendência similar, variando de 0.013 min<sup>-1</sup> para o nanocompósito de 3 % (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO até 0.028 min<sup>-1</sup> para 20 % (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO. Em jeito de conclusão, uma maior quantidade de TiO<sub>2</sub>-GO traduz-se numa mais eficiente e maior taxa de degradação do MB em solução. Contudo, é importante salientar que a amostra com 8% (m/m) de nanopartículas compósitas de TiO<sub>2</sub>-GO, não segue esta tendência, apresentando constante e eficiência de remoção mais baixa do que a amostra com apenas 5% (m/m). Esta variação poderá ter sido causada por uma espessura menor da manta de 8% (m/m) ou devido a uma distribuição heterogênea das partículas nanocompósitas TiO<sub>2</sub>-GO na amostra selecionada para o teste.

Comparando agora as membranas nanocompósitas com 5 e 20% (m/m) de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>-GO, os resultados mostram constantes mais elevadas para ambas as amostras de TiO<sub>2</sub>-GO (valores apresentados na Tabela IV-2). Adicionalmente, a eficiência na remoção aumentou de ~15% para a manta com 5% (m/m) TiO<sub>2</sub> para 77% na manta com 5% (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO. Estes resultados indicam que a associação do GO ao TiO<sub>2</sub> tem uma preponderância maior em mantas com percentagem de TiO<sub>2</sub>-GO mais baixas (3 e 5% (m/m)), apresentando eficiências de remoção muito mais elevadas do que as mantas com apenas TiO<sub>2</sub>. Por exemplo, as mantas contendo 20% (m/m) de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>-GO apresentam eficiências na ordem dos 92 e 93%, mas com vantagem para o TiO<sub>2</sub>-GO na constante. Outros autores,

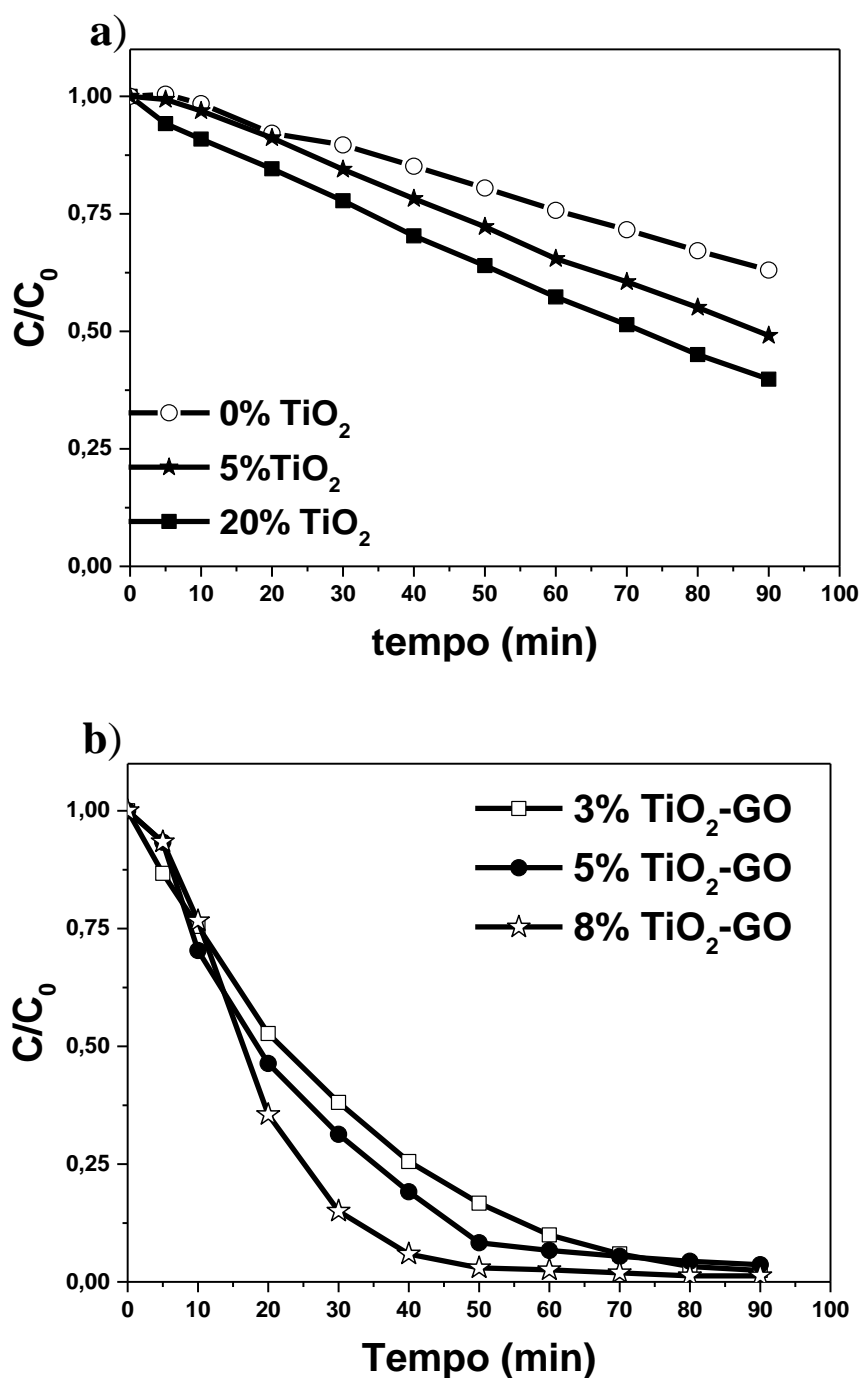
reportaram também o aumento da atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>-GO em relação ao TiO<sub>2</sub> puro.<sup>33,34</sup>

**Tabela IV-2: Constante de primeira ordem (*k*) e eficiência da remoção do MB sob radiação UV.**

Quantidade de TiO <sub>2</sub> ou TiO <sub>2</sub> -GO (% m/m)	TiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub> -GO	
	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	Degradação (%)	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
<b>3</b>	-	-	0,013	63
<b>5</b>	0,012	15	0,015	77
<b>8</b>	-	-	0,012	65
<b>20</b>	0,022	92	0,028	93
<b>0</b>	0,0001		0,85	

Para avaliar, a capacidade fotocatalítica das mantas sob radiação visível foram usadas amostras de controlo similares às usadas no teste com radiação UV (Figura IV-13). A degradação do MB por mantas sem adição de nanopartículas (0% TiO<sub>2</sub>) apresentou uma redução da concentração do MB de 38% e uma constante de 0,005 min<sup>-1</sup> (Tabela IV-3). Uma vez que as partículas catalíticas não estão ausentes nesta amostra, a redução da quantidade de MB em solução é devida à auto-fotodegradação do MB. Na realidade, esta fotodegradação é apenas aparente, porque o MB pode ser excitado usando radiação visível, comportando-se como um sensibilizador, injetando o eletrão foto-excitado no catalisador. Esta transferência do eletrão pode destruir a regular distribuição de ligações conjugadas e causar a descoloração do corante, mas não a sua degradação.<sup>35–38</sup>

Quando as mantas formadas por fibras com 5 e 20% (m/m) de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram testadas, observou-se um ligeiro aumento na constante de 0,007 para 0,009 min<sup>-1</sup> e a eficiência na remoção aumentou de 60% para 63%.



**Figura IV-13: Fotodegradação pelas mantas de a) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$  b) PVDF-TrFE- $\text{TiO}_2$ -GO de azul-de-metileno com luz solar simulada.**

Por sua vez para as mantas com nanopartículas compósitas  $\text{TiO}_2$ -GO (Figura IV-13b) a eficiência na degradação do MB foi de ~98% para as mantas com 3 e 5% (m/m) de  $\text{TiO}_2$ -GO e de 99% para a manta com 8% (m/m), com 90 minutos de exposição à radiação visível. No



fim do ensaio, todas as mantas degradaram quase completamente o corante, o aumento da atividade fotocatalítica é visível comparando as constantes que aumentam com o aumento da quantidade de TiO<sub>2</sub>-GO nas mantas. A manta com 8% (m/m) apresentou uma constante de 0,075 min<sup>-1</sup> muito acima das mantas com 3 e 5% (m/m) que tiveram apenas 0,042 e 0,048 min<sup>-1</sup> respectivamente. A manta com 20% (m/m) de partículas nanocompósitas de TiO<sub>2</sub>-GO não foi testada.

Estes resultados provam que a adição de GO permite obter atividade fotocatalítica com radiação visível, tal como era esperado pela análise UV-Vis e pela energia estimada da banda proibida previamente apresentados, ultrapassando um dos defeitos normalmente associado à fotocatalise do TiO<sub>2</sub>.<sup>27,39</sup> Esta associação do TiO<sub>2</sub> com o GO para aumentar a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, foi também reportada por Calza *et al.*<sup>28</sup> na degradação de risperidona e por Pastrana-Martínez *et al.*<sup>40</sup> na degradação de alguns poluentes orgânicos, entre os quais laranja de metilo e difenidramina.

**Tabela IV-3: Constante de primeira ordem (*k*) e eficiência da remoção do MB sob radiação visível.**

Quantidade de TiO <sub>2</sub> ou TiO <sub>2</sub> -GO (% m/m)	TiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub> -GO	
	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	Degradação (%)	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
<b>3</b>		-	0,042	98
<b>5</b>	0,007	60	0,048	98
<b>8</b>		-	0,075	99
<b>20</b>	0,009	63	-	-
<b>0</b>		0,005		38

A incorporação do GO nas mantas desempenhou um papel relevante no aumento da atividade fotocatalítica, quer sob radiação visível quer sob radiação UV. Além das já

descritas propriedades óticas benéficas, o GO pode atuar como supressor da recombinação do par elétron-lacuna aumentando a formação de espécies altamente reativas que estão envolvidas no processo de oxidação.<sup>33</sup> Adicionalmente, a estrutura planar do GO providencia um aumento da área superficial para adsorção e contato com o TiO<sub>2</sub>.<sup>41</sup>

## IV.4 Conclusão

Este trabalho abordou o desenvolvimento de nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>-GO imobilizados em fibras de P(VDF-TrFE), que mostraram atividade fotocatalítica quer sob radiação UV quer sob radiação visível.

O GO foi obtido através de esfoliação química de flocos de grafite e o nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO através de um processo de síntese hidrotermal, tendo sido posteriormente imobilizado em fibras de P(VDF-TrFE) por eletrofiação. A análise de FTIR mostrou uma possível interação química entre o TiO<sub>2</sub> e o GO através de ligações Ti-O-C. Os resultados de UV-Vis mostraram que esta interação química entre o TiO<sub>2</sub> e o GO levou à diminuição aparente da energia da banda proibida do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-GO em relação ao TiO<sub>2</sub>. Esta análise permitiu também determinar um aumento notável na absorção de radiação visível do TiO<sub>2</sub>-GO em relação ao TiO<sub>2</sub>. Por sua vez, as fibras produzidas por eletrofiação apresentaram uma distribuição de tamanhos similares, que oscilou entre os 200 e os 400 nm.

No que diz respeito à atividade fotocatalítica das mantas eletrofiadas de P(VDF-TrFE) com TiO<sub>2</sub> e com TiO<sub>2</sub>-GO, os resultados mostraram claramente que a incorporação de GO aumenta a absorção, a constante e a eficiência na degradação do MB, quer sob radiação visível quer sob radiação UV. Sob radiação UV e com 5% (m/m) de TiO<sub>2</sub>-GO, a degradação de MB aumentou 80% em relação à manta com TiO<sub>2</sub> com a mesma percentagem. Por sua vez, quando foi usada radiação visível, todas as amostras com GO removeram praticamente 100% do MB em menos de 90 minutos. A elevada área superficial e a porosidade das mantas eletrofiadas, juntamente com as propriedades elétricas e estruturais do GO, especialmente a sua capacidade de dificultar a recombinação do par elétron-lacuna

favorecendo ao mesmo tempo a adsorção do MB, promovem uma performance fotocatalítica notável. Assim, as mantas eletrofiadas de P(VDF-TrFE)-TiO<sub>2</sub>-GO apresentam-se como um sistema promissor para a degradação de poluentes orgânicos em sistema aquosos ou gasosos.

## IV.5 Referências

1. Kim, C. H., Kim, B.-H. & Yang, K. S. TiO<sub>2</sub> nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon N. Y.* **50**, 2472–2481 (2012).
2. Lei, P., Wang, F., Gao, X., Ding, Y., Zhang, S., Zhao, J., Liu, S. & Yang, M. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* **227-228**, 185–194 (2012).
3. Mukherjee, D., Barghi, S. & Ray, A. Preparation and Characterization of the TiO<sub>2</sub> Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light. *Processes* **2**, 12–23 (2013).
4. Goncalves, G., Marques, P. a. a. P., Pinto, R. J. B., Trindade, T. & Neto, C. P. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO<sub>2</sub> based nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1051–1056 (2009).
5. Matsuzawa, S., Maneerat, C., Hayata, Y., Hirakawa, T., Negishi, N. & Sano, T. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* **83**, 39–45 (2008).
6. Martins, P. M., Gomez, V., Lopes, A. C., Tavares, C. J., Botelho, G., Irusta, S. & Lanceros-Mendez, S. Improving Photocatalytic Performance and Recyclability by Development of Er-Doped and Er/Pr-Codoped TiO<sub>2</sub>/Poly(vinylidene difluoride)–Trifluoroethylene Composite Membranes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 27944–27953 (2014).
7. Botelho, G., Silva, M. M., Gonçalves, A. M., Sencadas, V., Serrado-Nunes, J. & Lanceros-Mendez, S. Performance of electroactive poly(vinylidene fluoride) against UV radiation. *Polym. Test.* **27**, 818–822 (2008).
8. Nalwa, H. S. Recent developments in ferroelectric POLYMERS. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **31**, 341–432 (1991).
9. Gregorio jr., R. & Capitão, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). *J. Mater. Sci.* **35**, 299–306 (2000).
10. Nalwa, H. S. *Ferroelectric Polymers*. (1995).
11. Marques, J., Oliveira, L. F., Pinto, R. T., Coutinho, P. J. G., Parpot, P., Góis, J. R., Coelho, J. F. J., Magalhães, F. D. & Tavares, C. J. Release of Volatile Compounds from Polymeric Microcapsules Mediated by Photocatalytic Nanoparticles. *Int. J. Photoenergy* **2013**, 1–9 (2013).
12. Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y. & Li, J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* **4**, 380–6 (2010).
13. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J.,

- Jiricek, P. & Bieloshapka, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195**, 145–154 (2014).
14. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. & Matsumura, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* **203**, 82–86 (2001).
  15. Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y. & Chen, L. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. *Small* **7**, 1203–6 (2011).
  16. Nethravathi, C. & Rajamathi, M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **46**, 1994–1998 (2008).
  17. Li, B. & Cao, H. ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *J. Mater. Chem.* **21**, 3346–3349 (2011).
  18. Compton, O. C., Jain, B., Dikin, D. a, Abouimrane, A., Amine, K. & Nguyen, S. T. Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios. *ACS Nano* **5**, 4380–91 (2011).
  19. Shen, J., Yan, B., Shi, M., Ma, H., Li, N. & Ye, M. One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets. *J. Mater. Chem.* **21**, 3415 (2011).
  20. Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J. & Hur, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* **170**, 226–232 (2011).
  21. Yu, J., Su, Y., Cheng, B. & Zhou, M. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. *J. Mol. Catal. A Chem.* **258**, 104–112 (2006).
  22. Wang, G., Xu, L., Zhang, J., Yin, T. & Han, D. Enhanced Photocatalytic Activity of Powders (P25) via Calcination Treatment. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–9 (2012).
  23. Williams, G., Seger, B. & Kamat, P. V. TiO<sub>2</sub> -Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2**, 1487–1491 (2008).
  24. Wang, X., Wang, J., Dong, X., Zhang, F., Ma, L., Fei, X., Zhang, X. & Ma, H. Synthesis and catalytic performance of hierarchical TiO<sub>2</sub> hollow sphere/reduced graphene oxide hybrid nanostructures. *J. Alloys Compd.* **656**, 181–188 (2016).
  25. Tan, L.-L., Ong, W.-J., Chai, S.-P., Goh, B. T. & Mohamed, A. R. Visible-light-active oxygen-rich TiO<sub>2</sub> decorated 2D graphene oxide with enhanced photocatalytic activity toward carbon dioxide reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 160–170 (2015).
  26. Maruthamani, D., Divakar, D. & Kumaravel, M. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by reduced graphene oxide in mineralization of Rhodamine B dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **30**, 33–43 (2015).

27. Hoffmann, M., Martin, S. & Choi, W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* **95**, 69–96 (1995).
28. Calza, P., Hadjicostas, C., Sakkas, V. A., Sarro, M., Minero, C., Medana, C. & Albanis, T. A. Photocatalytic transformation of the antipsychotic drug risperidone in aqueous media on reduced graphene oxide—TiO<sub>2</sub> composites. *Appl. Catal. B Environ.* **183**, 96–106 (2016).
29. Salzmann, I. & Heimel, G. Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors (review). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **204**, 208–222 (2015).
30. Yu, H., Jiao, Z., Hu, H., Lu, G., Ye, J. & Bi, Y. Fabrication of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–PAN composite nanofibers for photocatalytic applications. *CrystEngComm* **15**, 4802 (2013).
31. Martins, P., Lopes, A. C. & Lanceros-Mendez, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 683–706 (2014).
32. Cossich, E., Bergamasco, R., Pessoa de Amorim, M. T., Martins, P. M., Marques, J., Tavares, C. J., Lanceros-Méndez, S. & Sencadas, V. Development of electrospun photocatalytic TiO<sub>2</sub>-polyamide-12 nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **164**, 91–97 (2015).
33. Adamu, H., Dubey, P. & Anderson, J. A. Probing the role of thermally reduced graphene oxide in enhancing performance of TiO<sub>2</sub> in photocatalytic phenol removal from aqueous environments. *Chem. Eng. J.* **284**, 380–388 (2016).
34. Pant, H. R., Adhikari, S. P., Pant, B., Joshi, M. K., Kim, H. J., Park, C. H. & Kim, C. S. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanofibers on reduced graphene sheets: Novel strategy in electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* **457**, 174–179 (2015).
35. Vautier, M., Guillard, C. & Herrmann, J.-M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. *J. Catal.* **201**, 46–59 (2001).
36. Yan, X., Ohno, T., Nishijima, K., Abe, R. & Ohtani, B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 606–610 (2006).
37. Tobaldi, D. M., Ferreira, R. A. S., Pullar, R. C., Seabra, M. P., Carlos, L. D. & Labrincha, J. a. Nano-titania doped with europium and neodymium showing simultaneous photoluminescent and photocatalytic behaviour. *J. Mater. Chem. C* **3**, 4970–4986 (2015).
38. Herrmann, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 85–93 (2010).
39. Park, H., Park, Y., Kim, W. & Choi, W. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **15**, 1–20 (2013).
40. Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J. L., Faria, J.

- L., Falaras, P. & Silva, A. M. T. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Appl. Catal. B Environ.* **123-124**, 241–256 (2012).
41. Cao, Y., Fu, Z., Wei, W., Zou, L., Mi, T., He, D., Yan, C., Liu, X., Zhu, Y., Chen, L. & Sun, Y. Reduced graphene oxide supported titanium dioxide nanomaterials for the photocatalysis with long cycling life. *Appl. Surf. Sci.* **355**, 1289–1294 (2015).





## V Revestimentos de $\text{TiO}_2$ em diversos substratos por deposição atômica por camada

---

Neste capítulo apresenta-se uma abordagem diferente das anteriores para preparar materiais revestidos por dióxido de titânio. Recorreu-se à técnica de deposição atômica por camadas, mais conhecida pela sigla ALD, do inglês *atomic layer deposition*.

A deposição de  $\text{TiO}_2$  foi efetuada usando vários materiais como base, sendo eles fibras eletrofiadas de poliacrilonitrilo (PAN) e fibras de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Testou-se ainda uma nova estrutura tridimensional obtida a partir de óxido de grafeno (3DGO).

Esta abordagem foi pensada para tentar ultrapassar a baixa resistência mecânica das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas após o tratamento térmico, conforme discutido nos capítulos anteriores. Para tal prepararam-se fibras de PAN e fibras de  $\text{SiO}_2$  por eletrofiação. Estas mantas têm a particularidade de serem mecanicamente estáveis e, no caso particular das fibras de  $\text{SiO}_2$ , ser possível o aumento da capacidade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  através de uma possível interação entre a  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$ . Atendendo a que no grupo de investigação se estavam a desenvolver estruturas tridimensionais a partir de GO, resolveu-se experimentar o revestimento desta estrutura com  $\text{TiO}_2$  por ALD e assim testar o seu comportamento em fotocatalise.

# Índice

<b>I</b>	<b>REVESTIMENTOS DE TiO<sub>2</sub> EM DIVERSOS SUBSTRATOS POR DEPOSIÇÃO ATÔMICA POR CAMADA.</b>	<b>195</b>
I.1	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ALD PARA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE TiO <sub>2</sub> .	197
I.1.1	<i>A técnica de ALD</i>	197
I.1.2	<i>Deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD em vários substratos</i>	200
I.2	MATERIAIS E MÉTODOS	203
I.2.1	<i>Materiais</i>	203
I.2.2	<i>Métodos</i>	203
I.2.2.1	Preparação de mantas de PAN	203
I.2.2.2	Preparação de Fibras de SiO <sub>2</sub>	204
I.2.2.3	Preparação de Espumas de GO	204
I.2.2.4	Deposição de TiO <sub>2</sub> por ALD	205
I.2.3	<i>Caracterização dos materiais</i>	206
I.2.3.1	Morfologia e tamanho	206
I.2.3.2	Análise térmica	206
I.2.3.3	Difração de raios X (DRX)	206
I.2.3.4	Espectroscopia de Raman	206
I.2.3.5	Ensaio fotocatalítico	206
I.3	RESULTADOS	207
I.3.1	<i>Caracterização das mantas de PAN e PAN-TiO<sub>2</sub></i>	207
I.3.2	<i>Caracterização das mantas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></i>	213
I.3.3	<i>Caracterização das Espumas de GO e GO-TiO<sub>2</sub></i>	219
I.3.4	<i>Fotocatálise das amostras revestidas por ALD</i>	224
I.4	CONCLUSÕES	227
I.5	REFERÊNCIAS	229
<b>VI</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>235</b>
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	237

## V.1 Breve revisão bibliográfica sobre ALD para produção de revestimentos de TiO<sub>2</sub>.

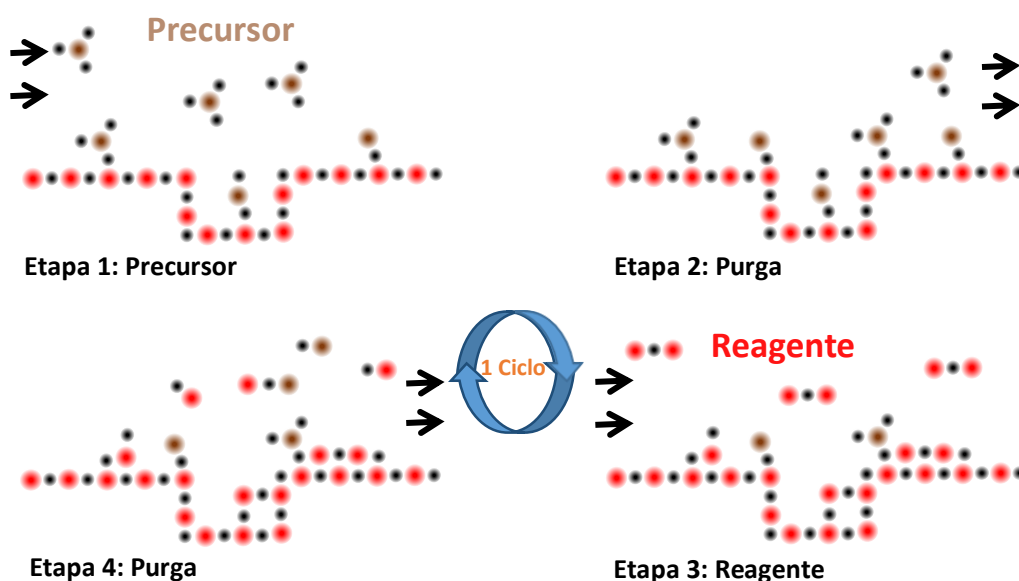
### V.1.1 A técnica de ALD

A técnica de deposição atômica por camadas (ALD), do inglês *Atomic Layer Deposition*, permite depositar uma camada fina de uma variedade de materiais a partir da fase de vapor e tem encontrado aplicações na área dos semicondutores e das tecnologias de conversão de energia.<sup>1-6</sup> A criação de novos dispositivos mais eficientes e com novas funcionalidades impõe a necessidade de criar estruturas cada vez mais pequenas e mais complexas. A ALD tem demonstrado vantagens sobre outras técnicas alternativas tais como *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e *Physical Vapor Deposition* (PVD), devido a possibilitar o controlo rigoroso, não só da espessura mas também da composição da camada depositada. Esta capacidade advém da natureza cíclica e auto-saturante da técnica de ALD.

Historicamente a ALD foi introduzida em 1977 por Suntola e Antson<sup>7</sup>, como *Atomic Layer Epitaxy* (ALE), para a deposição de sulfureto de zinco na produção de ecrãs planos. À medida que a técnica de ALE foi desenvolvida para a deposição de metais e óxidos metálicos, muitos dos quais depositados sem crescimento epitaxial, adotou-se o nome mais geral de “*Atomic Layer Deposition*”.<sup>5</sup>

Na Figura V-1 é apresentado um esquema genérico do processo de ALD, que consiste em pulsos alternados de precursores químicos gasosos que reagem com o substrato. Estas reações individuais são chamadas de semi-reações e apenas constituem parte da síntese do material. Durante cada semi-reação o precursor é injetado numa câmara em vácuo, durante um breve período de tempo, para reagir com a superfície do material através de um processo auto-limitante que deixa no máximo uma monocamada à superfície. Em seguida a câmara é purgada através da passagem de um gás inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) de modo a

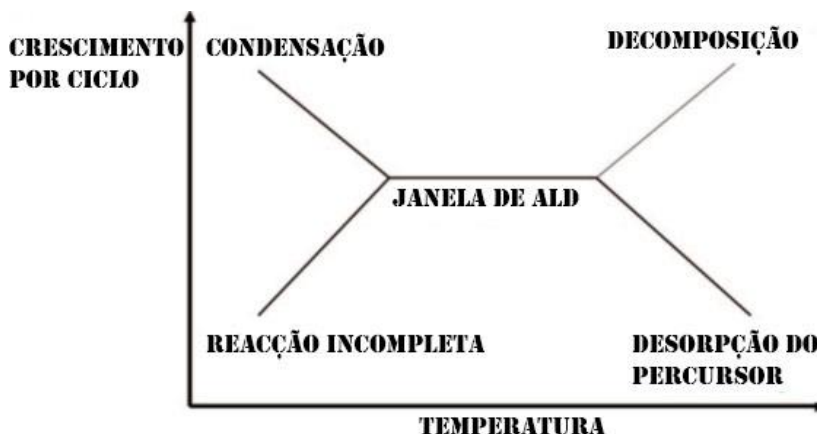
remover restos do precursor que não reagiram ou qualquer subproduto que se tenha formado.



**Figura V-1: Esquema genérico do ciclo de ALD.**

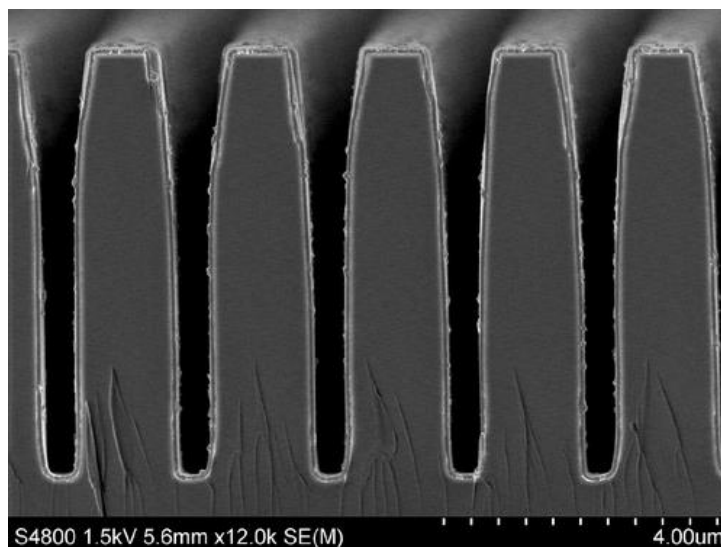
Após a purga do primeiro precursor, um novo precursor ou reagente é injetado e depois purgado tal como foi efetuado no primeiro caso, criando assim uma camada do material pretendido. Este ciclo é repetido o número de vezes necessário para atingir a espessura pretendida no material de suporte.

Tipicamente o processo de ALD é conduzido a temperaturas relativamente modestas, normalmente abaixo dos 350 °C. A Figura V-2 ilustra um esquema que representa o crescimento por ciclo versus temperatura. Neste esquema pode-se ver que o processo de ALD apresenta uma zona de temperatura (janela de ALD) onde o crescimento do material depositado é ótimo. Para temperaturas acima ou abaixo dessa zona, ocorrem taxas de crescimento baixas ou uma deposição não ALD. Para temperaturas baixas, a cinética da reação é demasiado pequena, a reação pode ficar incompleta ou pode ocorrer condensação do precursor. Por sua vez, a temperaturas altas é normal ocorrer a decomposição térmica do precursor ou uma rápida desorção do precursor na superfície.



**Figura V-2: Representação esquemática da janela de ALD.<sup>5</sup>**

As principais vantagens do ALD advêm da natureza sequencial da deposição, de reações auto-saturantes e do controlo da reação gás-superfície do processo de deposição. Em primeiro lugar, a conformabilidade dos filmes depositados por ALD é muitas vezes o fator crítico na escolha de ALD sobre outras técnicas concorrentes de deposição. Conseguem-se filmes com melhor conformabilidade em materiais com 3 dimensões e com uma elevada razão de aspeto devido à característica de auto-limitação que restringe a reação na superfície a apenas uma monocamada de precursor. Com ciclos suficientes o precursor consegue dispersar-se por todas as partes da amostra incluindo valas ou poros profundos, cobrindo toda a superfície. Na Figura V-3 visualiza-se um bom exemplo da capacidade de criação de filmes conformais por ALD, neste caso foi depositado um filme de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> em valas profundas de SiO<sub>2</sub>.



**Figura V-3: Deposição conformal de um filme  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  por ALD.<sup>8</sup>**

Uma segunda vantagem reside no controlo apurado da espessura do filme depositado. Ao utilizar uma abordagem de formação de camadas, a espessura do filme fica indexada ao número de ciclos de ALD e é caracterizada por um crescimento inferior a um Å por ciclo.<sup>4,5</sup>

Apesar das muitas características promissoras do ALD, este sofre de taxas de deposição lentas. Tempos de ciclo longos envolvidos na introdução de precursores e na purga destes e a natureza da camada-por-camada da deposição, limitam a taxa de deposição; a maioria das taxas de ALD são da ordem de 100-300 nm/h.<sup>1,9</sup>

### **V.1.2 Deposição de $\text{TiO}_2$ por ALD em vários substratos**

A ALD pode ser usada na deposição de  $\text{TiO}_2$  em superfícies lisas de vidro<sup>10</sup>, placas de silício<sup>11</sup> mas também em superfícies porosas tais como fibras de carbono<sup>12</sup>, membranas<sup>13</sup>, ou até em pós<sup>14</sup>. A seleção do precursor a usar está intimamente ligado ao tipo de reator usado e à temperatura de deposição. Entre os precursores mais usados encontramos o  $\text{TiCl}_4$ <sup>15</sup>,  $\text{TiF}_4$ <sup>16</sup>, alcóxidos de titânio (metóxido<sup>17</sup>, etóxido<sup>18</sup>, isopropóxido<sup>19</sup>) entre outros<sup>20,21</sup>. A fonte de oxigénio (reagente) para estes processos é normalmente água, ozono ou ácido acético.

A estrutura cristalina dos revestimentos de TiO<sub>2</sub> depositados depende não só do precursor mas também da temperatura de deposição. Na maior parte dos casos a fase anátase é formada a aproximadamente 200 °C,<sup>15,17,21</sup> enquanto a fase rutilo começa a cristalizar a partir dos 350 °C.<sup>10,15</sup> Abaixo dos 200 °C os revestimentos de TiO<sub>2</sub> obtidos são formados principalmente por TiO<sub>2</sub> amorfo<sup>17</sup>.

Por norma, em revestimentos de TiO<sub>2</sub> depositado por ALD, a maior atividade catalítica é atingida quando o TiO<sub>2</sub> depositado apresenta uma mistura das fases cristalinas anátase e rutilo.<sup>10,16,22</sup> Este tipo de revestimentos pode ser obtido utilizando temperaturas de deposição relativamente altas, aproximadamente 350°C, à qual se deposita anátase até uma certa espessura e depois rutilo.<sup>10</sup>

Para um mesmo substrato a espessura do revestimento também apresenta influência na atividade fotocatalítica. Kääriäinen *et al*<sup>10</sup> determinaram que a maior atividade é registada para revestimentos de aproximadamente 15 nm de espessura que são constituídos predominantemente pela fase anátase com apenas pequenas quantidades da fase rutilo.

No presente trabalho usaram-se três tipos de substrato, fibras de poliacrilonitrilo (PAN), fibras de sílica (SiO<sub>2</sub>) e uma estrutura tridimensional de óxido de grafeno (GO). As fibras de poliacrilonitrilo (PAN) são amplamente usadas como precursoras de fibras de carbono, quer a nível laboratorial quer a nível comercial.<sup>23</sup> Comparado com outros polímeros usados para o mesmo fim, o PAN apresenta uma maior percentagem de carbono e as fibras de carbono obtidas apresentam melhores propriedades mecânicas.<sup>23</sup> Im *et al*<sup>24</sup> e Joe *et al*<sup>25</sup> defendem que a junção de PAN com TiO<sub>2</sub> é especialmente interessante como um material de suporte do TiO<sub>2</sub> pela sua natureza hidrofóbica e baixa densidade. Esta característica permite que a membrana flutue na superfície do líquido, o que permite maximizar a atividade fotocatalítica. Isto deve-se a uma maior eficiência na captação da radiação UV evitando a sua dificuldade de penetração na solução.

Materiais de TiO<sub>2</sub> suportados por SiO<sub>2</sub> têm sido extensivamente usados como catalisadores para uma grande variedade de reações, porque as suas propriedades físico-químicas são descritas como superiores às dos óxidos individuais.<sup>26</sup> As propriedades dos sistemas de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> dependem das condições de síntese e do grau de interação entre os dois óxidos.

A fotocatalise é uma das principais aplicações destes materiais, sendo que alguns autores encontram um aumento da fotocatalise em relação a materiais similares apenas compostos por TiO<sub>2</sub>. O reforço da fotoatividade é atribuído ao aumento da adsorção de substrato orgânico, ao aumento da área de superfície específica do TiO<sub>2</sub>, à interação entre o dióxido de titânio e a sílica e também à diferente estrutura da superfície do TiO<sub>2</sub> sustentado em relação ao TiO<sub>2</sub> livre.<sup>15,27-29</sup>

É possível obter estruturas tridimensionais (espumas) de óxido de grafeno a partir de soluções do mesmo, usando métodos simples como o congelamento seguido de secagem por liofilização, na presença ou ausência de aditivos, ou por tratamento hidrotérmico seguido também por liofilização.<sup>30,31</sup> Estas espumas têm recolhido muita atenção, pela sua potencial aplicação, não só na área da energia mas também na ambiental.<sup>32</sup> A aplicação ambiental das espumas reflete a capacidade de adsorção destes materiais, a qual permite remover poluentes do meio ambiente, tais como Hg<sup>30</sup>, Cu<sup>2+</sup><sup>33</sup> e alguns metais pesados Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup><sup>34</sup>. A rede que forma estas espumas é criada através da coalescência e sobreposição parcial de folhas flexíveis de grafeno com locais de ligação, interações  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas de grafeno.<sup>34-36</sup> No caso de se usar o GO como precursor na preparação das espumas, a morfologia destas depende em grande medida da concentração do GO e do tempo de redução hidrotérmica, método mais vulgarmente usado para a sua preparação. Quando a concentração de GO é menor do que 0,5 mg/mL existem poucos locais de ligação e não é possível formar um monólito.<sup>37</sup> O processo de secagem por temperatura ou liofilização introduz tensões e danos na estrutura da espuma. Para mitigar esses danos é feita a adição de carboidratos<sup>38</sup>, amónia<sup>36</sup>, ou hidróxido de sódio<sup>39</sup>. Adicionando carboidratos, tais como a glucose, estes atuam como agentes de ligação, *via* os grupos hidroxilo da glucose e os grupos funcionais do GO ricos em oxigénio.<sup>38</sup> No caso da adição de amónia, o reforço estrutural deve-se ao carácter redutor deste aditivo que proporciona um maior estabelecimento de interações  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas de GO. Como consequência aumenta a característica hidrofóbica das folhas de GO facilitando a formação de um monólito.. Este processo permite sintetizar espumas de GO uniformes e com notável condutividade elétrica e elevada resistência à compressão.<sup>36,39</sup>



## **V.2 Materiais e Métodos**

### **V.2.1 Materiais**

Os reagentes usados para a preparação dos materiais referidos neste capítulo foram: ácido acético glacial (99,8%), isopropóxido de titânio (97%), poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona (Mw=1,300,000), N,N –dimetilformamida (99,8%) e glucose, todos eles adquiridos à Sigma Aldrich. O etanol absoluto foi adquirido à ApliedChem. O ácido clorídrico (37%) foi adquirido à Fisher Chemicals. O ortosilicato de tetraetilo (98%) e hidróxido de amônia (28 a 30%) foram adquiridos à Acros Organics. Todos estes químicos são de grau analítico e foram usados sem purificação adicional.

O óxido de grafeno usado foi preparado de acordo com o procedimento descrito no capítulo II (§II.2.3).

### **V.2.2 Métodos**

#### **V.2.2.1 Preparação de mantas de PAN**

As mantas de fibras de PAN foram produzidas por eletrofiação a partir de uma solução de dimetil-formamida (DMF) com 10% de PAN, no equipamento de eletrofiação comercial.

A eletrofiação foi efetuada aplicando uma voltagem de 20 KV, com uma distância de 10 cm entre a agulha e o coletor (tambor) com uma velocidade de rotação do tambor de 1000 rpm.

As fibras de PAN foram estabilizadas através de um tratamento térmico a 270 °C durante 2 h, ao ar e com taxas de aquecimento e arrefecimento de 10 °C por minuto.

#### **V.2.2.2 Preparação de Fibras de SiO<sub>2</sub>**

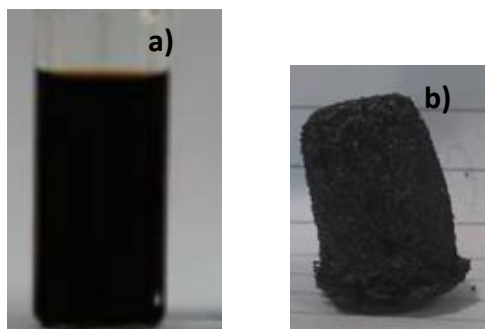
As mantas de SiO<sub>2</sub> foram produzidas por eletrofiação a partir de uma solução de TEOS em etanol absoluto na proporção de 1:8, à qual foram adicionados 0,4 mL de HCl para promover a formação de cadeias longas de Si-O-Si.<sup>40</sup> Esta solução ficou em agitação durante aproximadamente 12 h. Seguidamente foram dissolvidas nesta solução 0,8 g de Polivinilpirrolidona (PVP) durante 1h com agitação magnética. A adição de polímero é necessária para fazer a eletrofiação do TEOS. A eletrofiação foi efetuada aplicado uma voltagem de 25 kV, com uma distância de 10 cm entre a agulha e o coletor (tambor) e com uma velocidade de rotação de 1000 rpm.

As fibras de PVP-TEOS foram calcinadas a 600 °C durante 1 h, ao ar e com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 10 °C por minuto para eliminar o polímero e obter fibras de SiO<sub>2</sub>.

#### **V.2.2.3 Preparação de Espumas de GO**

As espumas de grafeno foram criadas através de um método hidrotermal baseado no trabalho desenvolvido no grupo.<sup>30,31</sup>

O procedimento seguido para a obtenção das espumas foi o seguinte: 15 mL de solução de GO com uma concentração de 4 mg/mL (Figura V-4a) foram colocados numa autoclave com 20 mL de capacidade total. A autoclave foi colocada numa estufa a 180 °C durante 12 horas. Na preparação das espumas com aditivos, foi adicionada glucose até se obter uma concentração de 2 mg/mL (3DGO-Glucose) ou 1 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado (3DGO-NH<sub>4</sub>OH), aos 15 mL da solução de GO.



**Figura V-4: a) solução de GO 4 mg/mL b) espuma de GO.**

As espumas obtidas foram retiradas da autoclave, lavadas em água destilada, congeladas e por fim secas por liofilização obtendo-se monólitos similares ao apresentado na Figura V-4b.

#### **V.2.2.4 Deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD**

A deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD em todas as amostras foi efetuada num forno tubular, à temperatura de 210 °C, usando isopropóxido de titânio como precursor e ácido acético como reagente (fonte de oxigênio). Como gás de arraste e purga foi usado o azoto. Todas as amostras foram sujeitas a 600 ciclos, onde cada ciclo é composto pelos seguintes passos:

1. Abertura da válvula do isopropóxido de titânio: 2s
2. Purga com N<sub>2</sub>: 20s
3. Abertura da válvula de ácido acético: 10s
4. Purga com N<sub>2</sub>: 20s

A purga com N<sub>2</sub> foi efetuada usando um fluxo constante de 100 mL/min e todo o sistema foi mantido sob vácuo usando uma bomba rotativa. O precursor de TiO<sub>2</sub> foi mantido a uma temperaturas de 30 °C e o ácido acético a 80 °C. Para impedir a condensação do precursor e do reagente, as válvulas e toda a linha de introdução do precursor e do reagente no forno foram mantidas a 100 °C.

## **V.2.3 Caracterização dos materiais**

### **V.2.3.1 Morfologia e tamanho**

A morfologia e o tamanho foi analisado usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo III.

### **V.2.3.2 Análise térmica**

As análises térmicas foram realizadas usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

### **V.2.3.3 Difração de raios X (DRX)**

Os espectros de DRX foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo II.

### **V.2.3.4 Espectroscopia de Raman**

Os espectros de Raman foram adquiridos usando o mesmo equipamento e metodologia descrita no capítulo III.

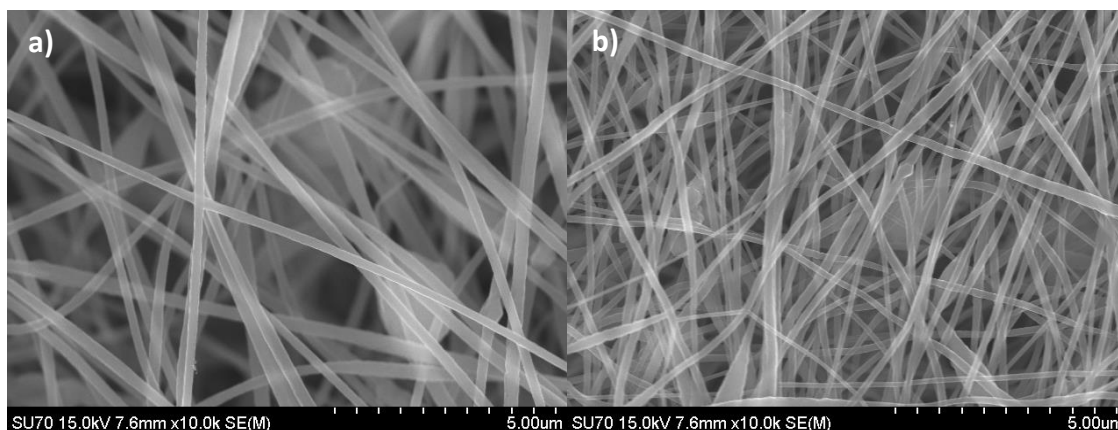
### **V.2.3.5 Ensaios fotocatalíticos**

Os ensaios fotocatalíticos foram efetuados no mesmo equipamento e seguindo a mesma metodologia descrita no capítulo II.

## V.3 Resultados

### V.3.1 Caracterização das mantas de PAN e PAN-TiO<sub>2</sub>

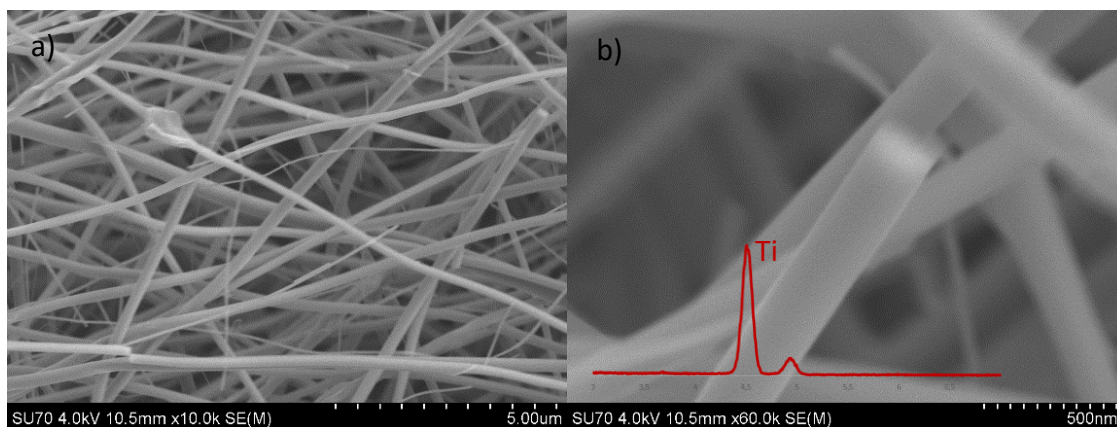
As mantas fibrosas de PAN foram observadas por SEM (Figura V-5(a)), revelando fibras homogêneas com um diâmetro médio de  $225 \pm 38$  nm, embora apresentando algumas zonas com contos. Procedeu-se à estabilização das mantas de PAN a 270°C, durante 30 minutos, para prevenir alterações dimensionais durante o ALD.<sup>41–43</sup> Na Figura V-5(b) apresenta-se uma imagem de SEM das fibras de PAN após estabilização dimensional, onde se pode confirmar que o tratamento térmico não destruiu as fibras, embora se tenha observado uma retração das dimensões da manta, consequência da diminuição do diâmetro das fibras para  $136 \pm 33$  nm.



**Figura V-5:** Mantas fibrosas de PAN produzidas por eletrofiação a) sem tratamento e b) após tratamento térmico a 270 °C.

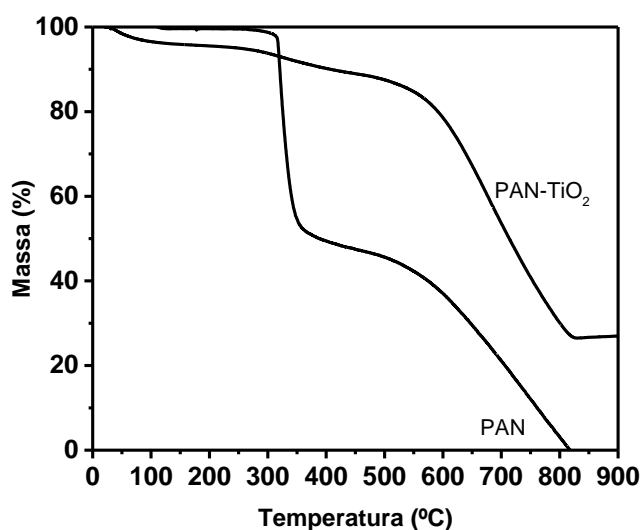
Na Figura V-6 observam-se imagens de SEM da manta de PAN após ALD (PAN-TiO<sub>2</sub>), não sendo possível detetar visualmente diferenças morfológicas na superfície das fibras que denunciem a presença de um revestimento de TiO<sub>2</sub> depositado por ALD, mas é confirmada a presença de Ti nas fibras através da análise elementar por EDS (Figura V-6(b)). A presença do revestimento de TiO<sub>2</sub> é também confirmado pelo aumento do diâmetro médio das fibras

para os  $200 \pm 59$  nm. De uma maneira grosseira podemos estimar a espessura média do revestimento pela diferença entre o diâmetro médio das fibras de PAN estabilizadas a  $270^\circ\text{C}$  e das fibras de PAN- $\text{TiO}_2$ , sendo esta de 65 nm que se traduz numa espessura média do revestimento de  $\text{TiO}_2$  de 32,5 nm.



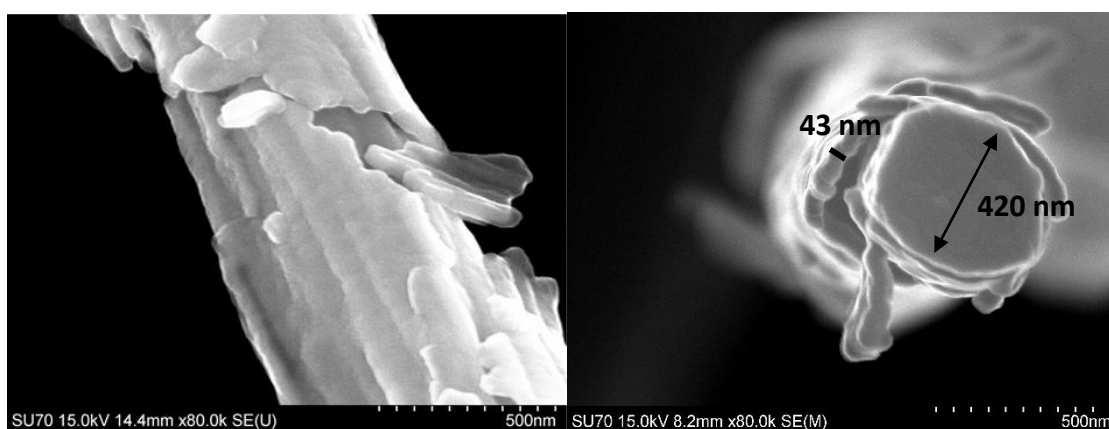
**Figura V-6: Imagens de SEM para mantas fibrosas de PAN- $\text{TiO}_2$ , a duas ampliações diferentes. Em (b) mostra-se também a análise por EDS.**

Com o objetivo de obter  $\text{TiO}_2$  cristalino, as mantas de PAN-ALD foram sujeitas a novo tratamento térmico. No caso das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas no capítulo III, o tratamento térmico efetuado para obter anátase foi de  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. No entanto, as fibras de PAN não suportam temperaturas de  $500^\circ\text{C}$  sem degradarem, como se pode observar no termograma apresentado na Figura V-7 (PAN). Embora as fibras PAN após o ALD apresentem uma estabilização térmica evidente (Figura V-7, PAN- $\text{TiO}_2$ ), o que comprova o revestimento das mesmas, optou-se por cristalizar o  $\text{TiO}_2$  depositado nas fibras a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , aumentando significativamente o tempo da cristalização de 2 para 12 horas.



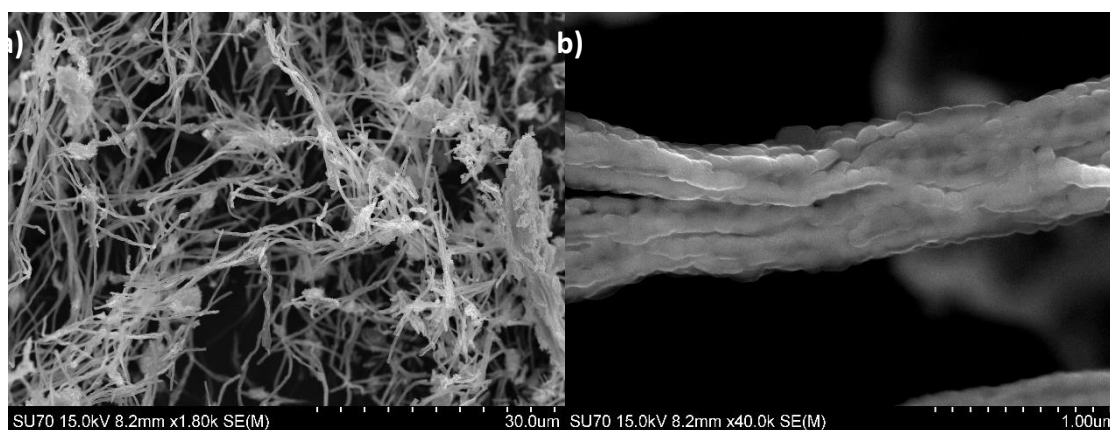
**Figura V-7: Análise termogravimétrica das mantas de PAN e PAN-TiO<sub>2</sub>.**

Após o tratamento térmico referido, as fibras foram observadas por SEM (Figura V-8). É possível observar uma zona de fratura das fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> onde se observam claramente dois materiais diferentes, no interior a fibra de PAN e no exterior o revestimento de TiO<sub>2</sub>. A fibra observada apresenta um diâmetro aproximado de 472 nm no interior e cerca de 47 nm de revestimento de TiO<sub>2</sub>, um valor aproximado dos 32,5 nm estimado através da medição do diâmetro da fibra antes e depois da deposição por ALD.



**Figura V-8: Fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 350 °C durante 12 h.**

Observou-se ainda, por SEM, o resíduo da termogravimetria efetuada à amostra PAN-TiO<sub>2</sub>. Como seria de esperar, podemos observar nas imagens da Figura V-9a que a estrutura das fibras colapsou devido à eliminação do polímero de suporte, ficando apenas o revestimento de TiO<sub>2</sub> sem integridade estrutural. É ainda possível observar em detalhe na Figura V-9(b) os grânulos de TiO<sub>2</sub> formados durante o tratamento térmico. De acordo com a análise termogravimétrica este resíduo corresponde a cerca 26% (m/m). Embora este resíduo possa ainda conter vestígios de PAN estabilizado no interior do revestimento de TiO<sub>2</sub>, podemos concluir que o revestimento das fibras de PAN com TiO<sub>2</sub> foi obtido com sucesso.

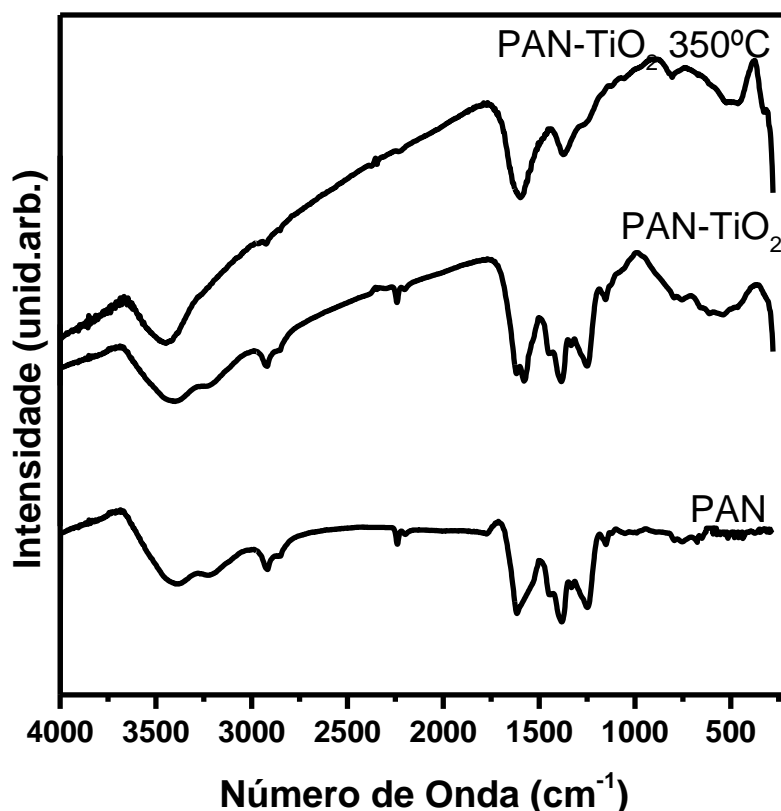


**Figura V-9: Resíduo das fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> após análise termogravimétrica, a diferentes ampliações.**

Os espectros de FTIR das mantas de fibras de PAN estabilizadas, PAN-TiO<sub>2</sub> sem e com tratamento térmico a 350 °C são apresentados na Figura V-10. Os espectros apresentam bandas características do PAN a 2939, 2243, 1454 e 1360 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas às vibrações  $\nu_{C-H}$  do CH<sub>2</sub>,  $\nu_{C\equiv N}$  do CN,  $\delta_{C-H}$  do CH<sub>2</sub> e  $\delta_{C-H}$  do CH, respetivamente. As fibras estabilizadas mostram uma nova banda a 1595 cm<sup>-1</sup> atribuída a vibrações *stretching* de C=N. Nas fibras estabilizadas a banda aos 1595 cm<sup>-1</sup> aumenta, mas as intensidades das bandas 2939, 2243 e 1454 cm<sup>-1</sup> diminuem, como resultado da ciclização do grupo nitrilo (C≡N) e de reações de desidrogenação.<sup>44,45</sup>



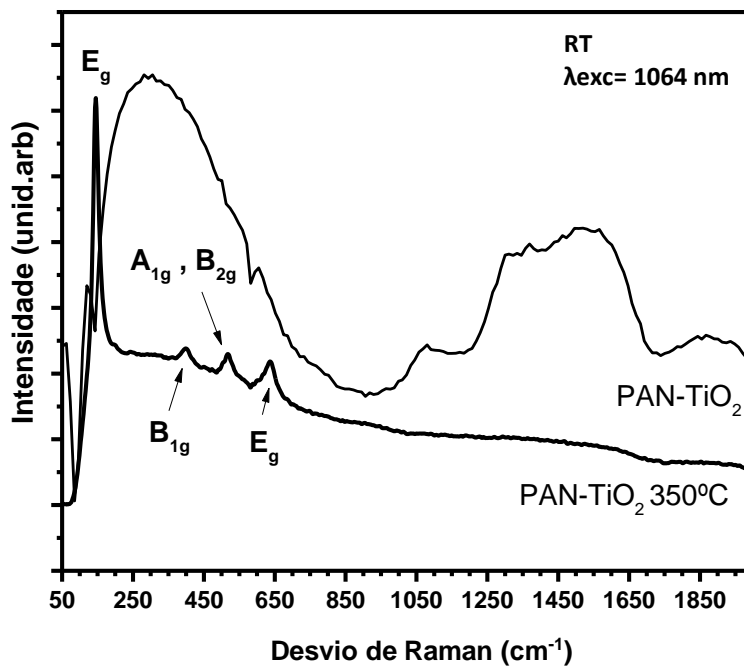
Nas fibras onde foi depositado  $\text{TiO}_2$  é possível observar a presença de vibrações características das ligações Ti-O-Ti que normalmente são representadas por uma banda larga a aproximadamente  $540\text{ cm}^{-1}$ .<sup>46-50</sup> No espectro da amostra calcinada verifica-se um estreitamento da banda característica do  $\text{TiO}_2$ .



**Figura V-10:** Espectro de FTIR das mantas de PAN, PAN-TiO<sub>2</sub> e PAN-TiO<sub>2</sub> 350 °C.

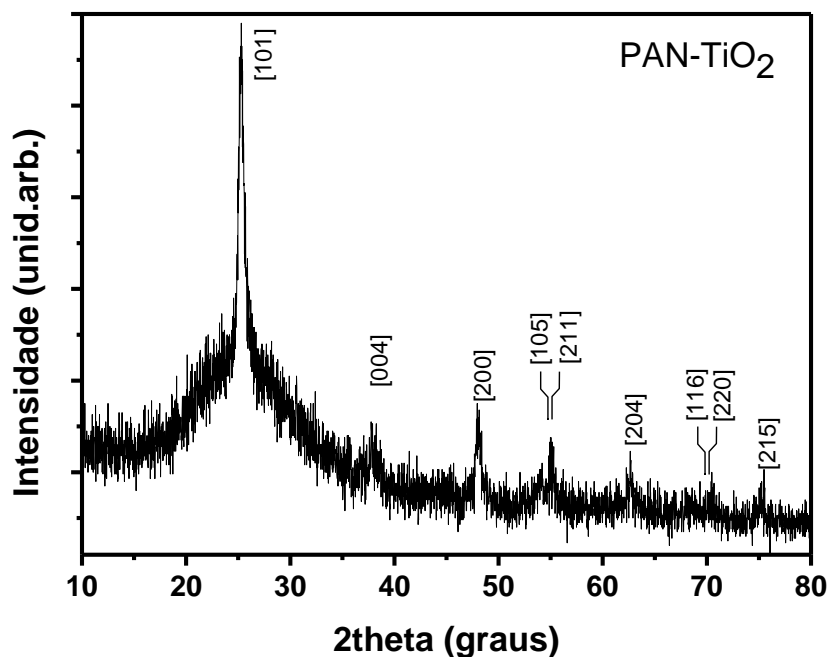
Na análise das fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> por espectroscopia de Raman (Figura V-11) após tratamento térmico a 350 °C durante 12 h, foi possível identificar a presença da fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  anátase. A  $145\text{ cm}^{-1}$  aparece a principal vibração da anátase ( $E_g$ ), outros modos de vibração aparecem por volta de 399 ( $B_{1g}$ ), 513 ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) e  $639\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ).<sup>51</sup>

Sem calcinação, o espectro de Raman das fibras apresenta duas bandas largas, sendo a primeira entre os 200 e os 800 cm<sup>-1</sup>, possivelmente atribuível ao TiO<sub>2</sub> amorfo, e a segunda entre os 1200 e os 1700 cm<sup>-1</sup>, que pode ser formada pelas bandas D e G de carbono e indica que as fibras de PAN têm um elevado conteúdo de carbono amorfo.<sup>45,52</sup>



**Figura V-11: Espectro de Raman do PAN-TiO<sub>2</sub>.**

O DRX das fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico mostra claramente a presença de anátase, observando-se na Figura V-12 os picos correspondentes aos planos cristalinos (101), (004), (200), [(105), (211)], (204), [(116), (220)], e (215).

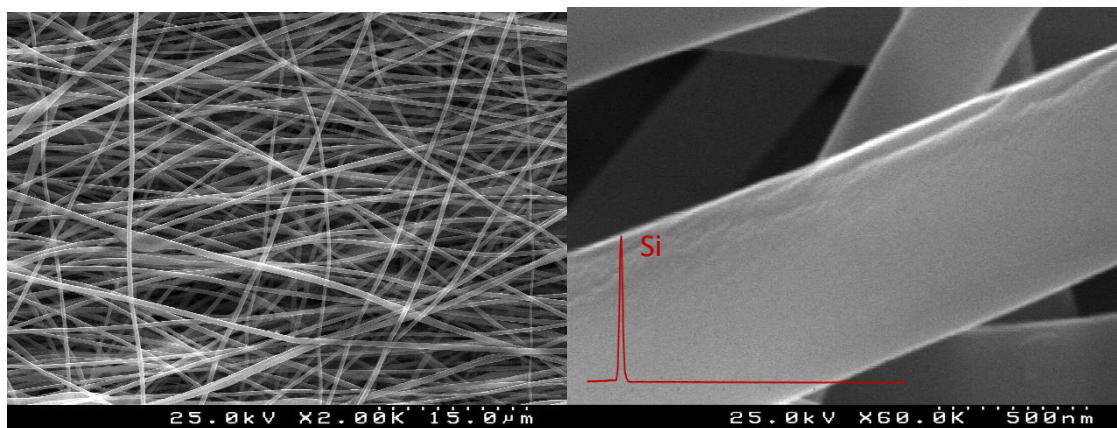


**Figura V-12: Difratoograma de Raios X da amostra de PAN-TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 350 °C durante 12 h.**

Em conclusão pode dizer-se que a técnica de deposição atômica por camada foi efetiva na deposição de TiO<sub>2</sub> em fibras de PAN, obtendo-se após tratamento térmico a 350 °C durante 12 horas, um revestimento de anátase com cerca de 43 nm de espessura e cerca de 26,4 % em massa.

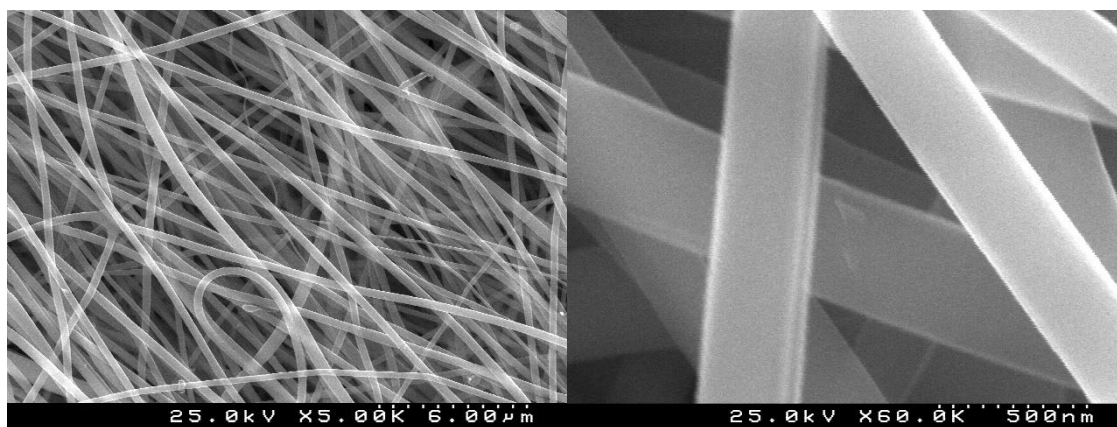
### V.3.2 Caracterização das mantas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

As mantas fibrosas de PVP-TEOS obtidas por eletrofiação foram caracterizadas por SEM, observando-se que as fibras que compõem a manta apresentam uma superfície lisa (Figura V-13) com um diâmetro médio de fibra de  $347 \pm 98$  nm. A análise elementar por EDS das fibras identifica a presença de silício.



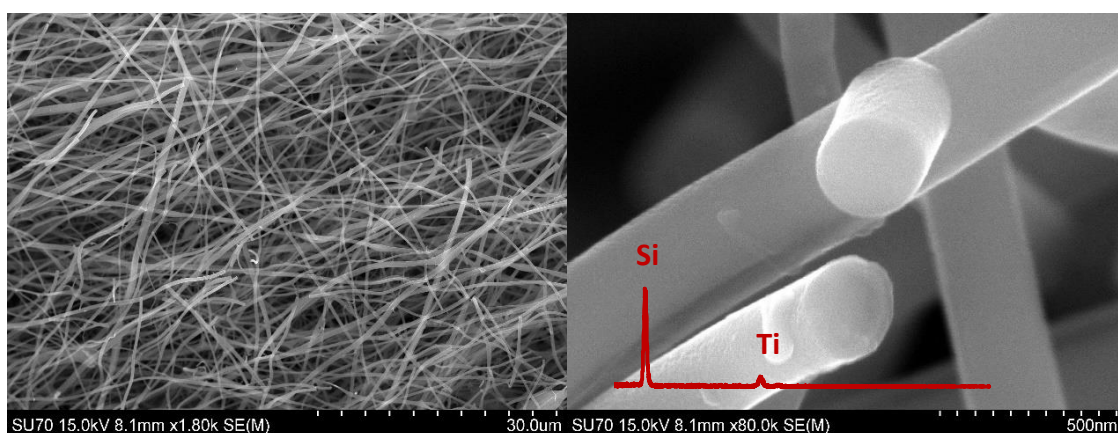
**Figura V-13: Imagens de SEM da manta de PVP-TEOS a diferentes ampliações. Espectro de EDS indicando a presença de silício.**

Antes de ser submetida ao revestimento por ALD, a manta de PVP-TEOS foi calcinada a 600°C durante 1 hora para remover o polímero (PVP). Na Figura V-14 podem observar-se imagens de SEM das fibras após remoção do polímero. Embora tenha ocorrido uma retração no tamanho das fibras, o aspeto da sua superfície permanece liso e apresentam um diâmetro médio de  $241 \pm 72$  nm.



**Figura V-14: Imagens de SEM da manta de  $\text{SiO}_2$  após calcinação a 600 °C, a diferentes ampliações**

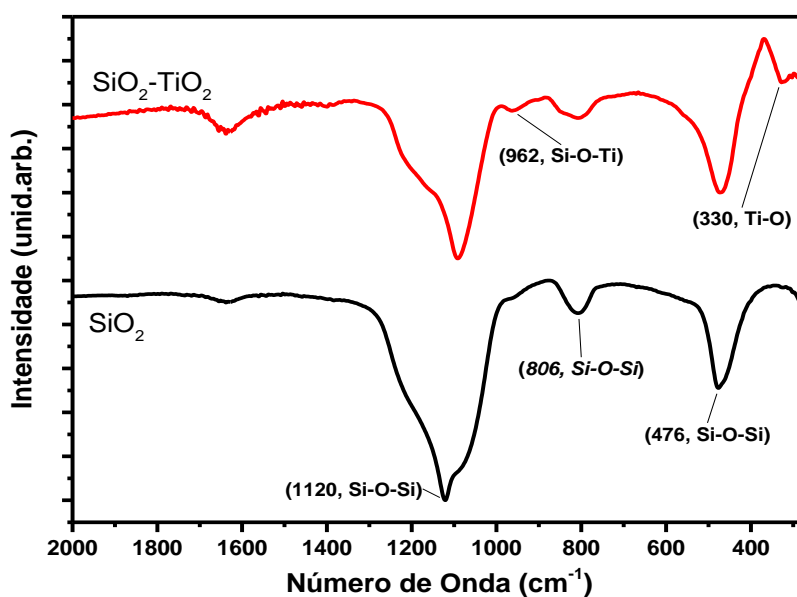
As mantas de SiO<sub>2</sub> tratadas termicamente foram usadas para a deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD. Na Figura V-15 apresentam-se as imagens de SEM da manta de SiO<sub>2</sub> após ALD (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) e da mesma após tratamento térmico a 350°C durante 12 horas, para cristalizar o TiO<sub>2</sub>. Embora não se observem diferenças morfológicas nas fibras que denunciem a presença de um revestimento de TiO<sub>2</sub>, é confirmada a presença de Ti nas fibras através da análise elementar por EDS. Por comparação com a imagem de SEM da Figura V-8 onde se observa um claro destacamento da camada de TiO<sub>2</sub> da manta de PAN, neste caso parece ocorrer uma continuidade entre o substrato e o revestimento. Tal como nas fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> é possível estimar a espessura do revestimento através da diferença do diâmetro médio das fibras antes e depois da deposição por ALD. Sendo o diâmetro médio das fibras de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> de  $312 \pm 67$  nm, obtém-se um aumento de 71 nm que indica que a espessura do revestimento poderá ser da ordem dos 35,5 nm um valor próximo ao medido para o revestimento depositado nas fibras de PAN-TiO<sub>2</sub>.



**Figura V-15: Imagens de SEM da manta de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 350 °C, a diferentes ampliações. Espetro de EDS.**

Analisando as fibras por técnicas espectroscópicas confirma-se o aparecimento de vibrações associadas à fase cristalina anátase. Na Figura V-16 são apresentados os espectros de FTIR das fibras de SiO<sub>2</sub> após remoção do polímero e das fibras de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com tratamento térmico. As bandas mais intensas a 1120 cm<sup>-1</sup>, 806 cm<sup>-1</sup> e 476 cm<sup>-1</sup>

pertencem às várias vibrações da ligação Si-O-Si. Apenas no espectro das fibras  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se observa, a  $330\text{ cm}^{-1}$ , uma banda que é característica da fase cristalina anátase e a  $962\text{ cm}^{-1}$  observa-se a presença de uma banda associada às vibrações Si-O-Ti indicando uma possível ligação química do revestimento de  $\text{TiO}_2$  à fibra de  $\text{SiO}_2$ .<sup>28,53</sup>



**Figura V-16:** Espectro de FTIR da manta  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Na análise por espectroscopia de Raman das fibras de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (ver Figura V-17) é possível observar bandas características da fase cristalina anátase<sup>51</sup> a 145, 399, 513 e 639  $\text{cm}^{-1}$ , as quais aparecem apenas após o tratamento térmico a 350 °C durante 12 h.

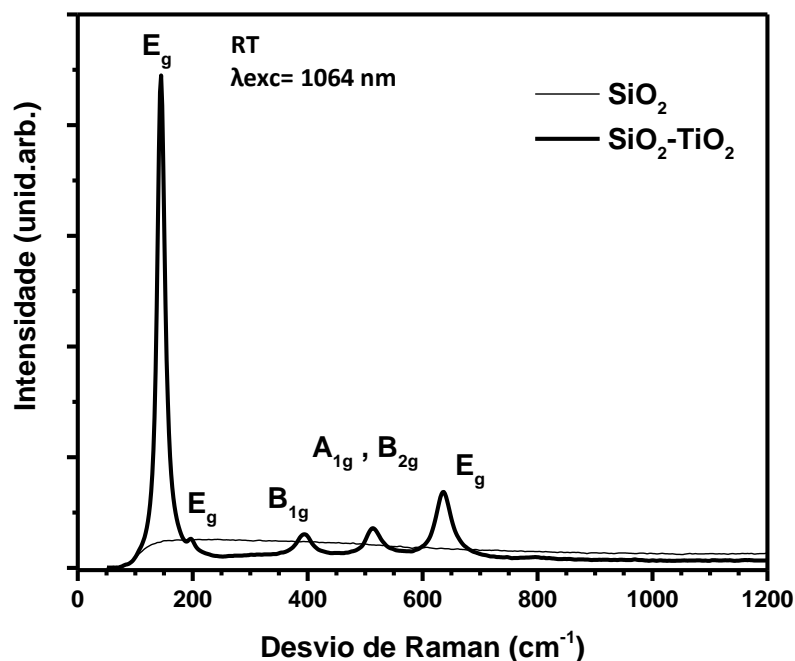
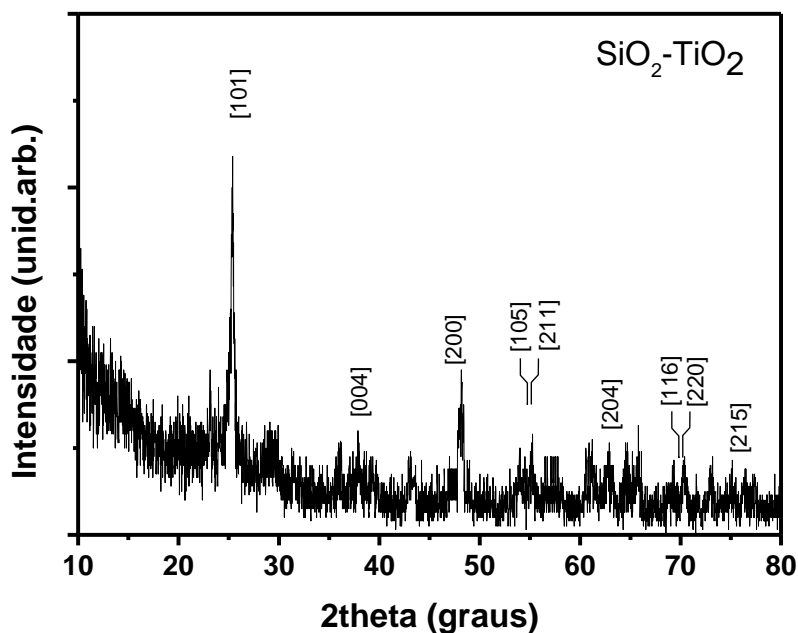


Figura V-17: Espectro de Raman das fibras  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

A análise por DRX das fibras de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  após tratamento térmico a 350 °C mostra a presença da fase cristalina anátase, observando-se na Figura V-18 os picos correspondentes aos planos cristalinos (101), (004), (200), [(105), (211)], (204), [(116), (220)], e (215).



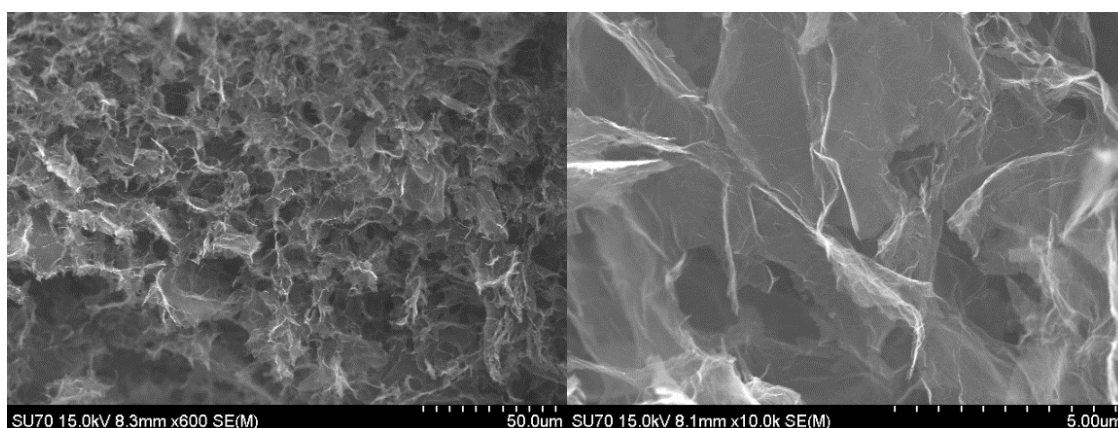
**Figura V-18: Difratoograma de Raios X da manta  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  após tratamento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h.**

Concluindo, e tal como no caso anterior das fibras de PAN, também usando fibras de  $\text{SiO}_2$  se obteve um revestimento de  $\text{TiO}_2$  na fase anátase após tratamento térmico. Ao contrário das fibras de PAN, onde o revestimento de anátase se destacava do substrato, usando as fibras de sílica parece existir uma continuidade entre o substrato e o revestimento evidenciado pelo aparecimento de uma pequena banda no FTIR atribuível a ligações do tipo Si-O-Ti. A estabilidade dimensional das fibras de  $\text{SiO}_2$  em comparação com a falta dela no caso das fibras de PAN contribui também para esta observação.

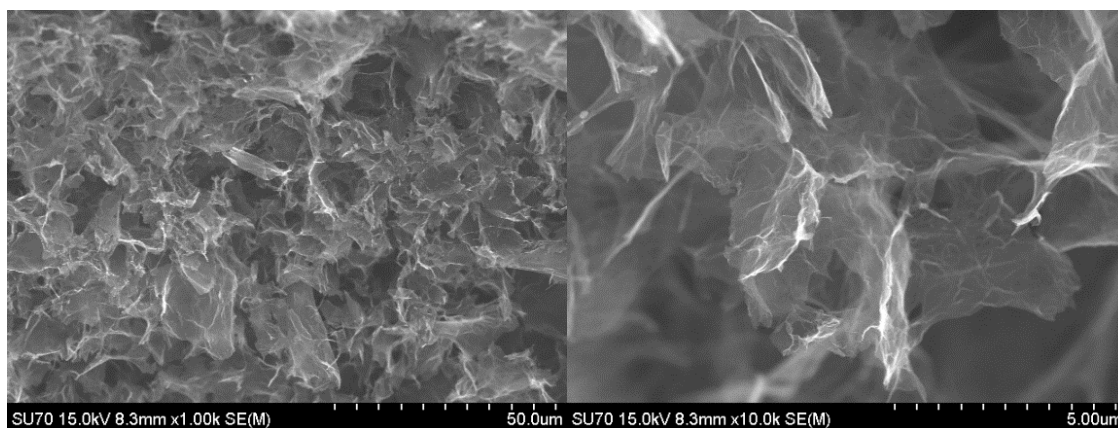


### V.3.3 Caracterização das Espumas de GO e $\text{GO-TiO}_2$

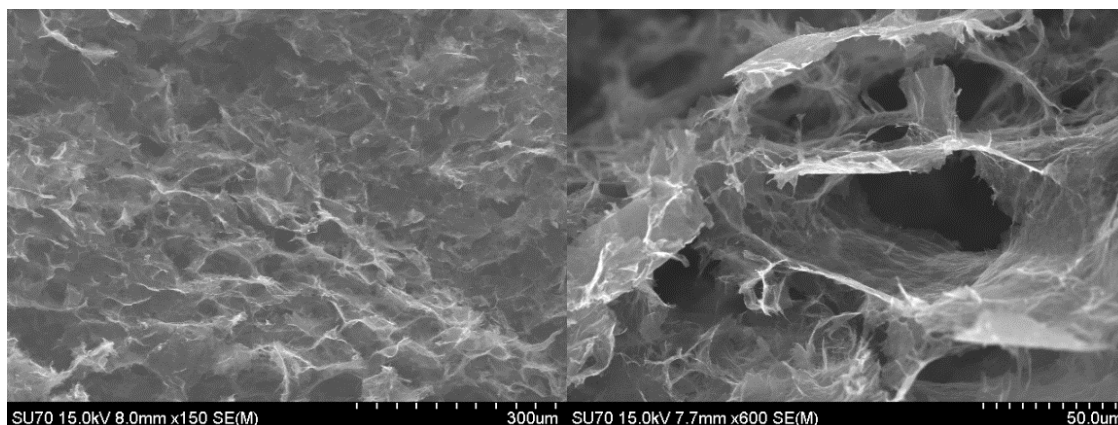
As estruturas tridimensionais de GO obtidas foram observadas por SEM. Morfologicamente não são visíveis diferenças significativas entre a espuma sem aditivo (Figura V-19) e as espumas com adição de glucose (Figura V-20) ou adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Figura V-21).



**Figura V-19:** Imagens de SEM dos substratos GO3D sem aditivos.

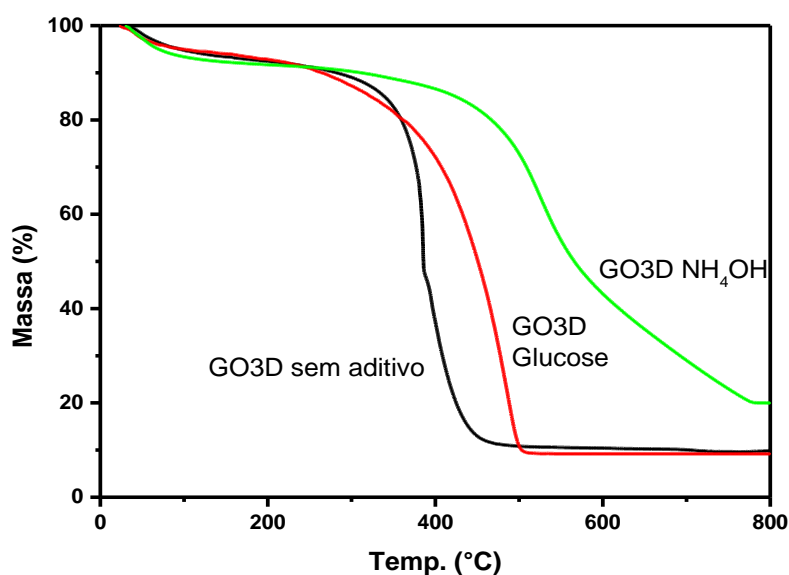


**Figura V-20:** Imagens de SEM dos substratos GO3D com adição de glucose.



**Figura V-21: Imagens de SEM dos substratos GO3D com adição de hidróxido de amônio.**

Por sua vez, a análise termogravimétrica das espumas, apresentada na Figura V-22, mostra claramente que os aditivos introduzidos aumentam a estabilidade térmica das espumas. A espuma GO3D sem aditivos atinge os 50% de degradação aos 385 °C, a espuma com adição de glucose aumenta a estabilização para os 451 °C e, por fim, a espuma com adição de amoníaco apresenta a melhor estabilidade térmica atingindo os 50% de degradação aos 566 °C. Este comportamento pode ser explicado pela capacidade dos aditivos em participarem na criação de novas ligações entre as folhas de GO.<sup>36,37,39</sup>



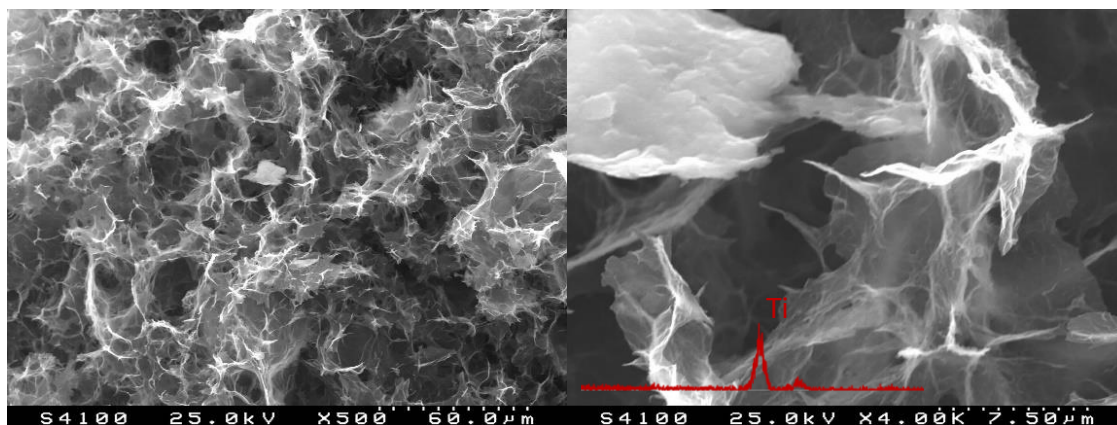
**Figura V-22. Análise termogravimétrica das espumas de GO3D sem e com aditivo.**

A espuma GO3D- $\text{NH}_4\text{OH}$  foi selecionada para a deposição de  $\text{TiO}_2$  por ALD uma vez que apresentou a melhor estabilidade térmica. Na Figura V-23 podem observar-se fotografias das amostras após deposição de  $\text{TiO}_2$  por ALD. Verificou-se que as algumas das amostras apresentavam uma coloração azulada o que leva a supor que a deposição não terá sido uniforme em todas as amostras.



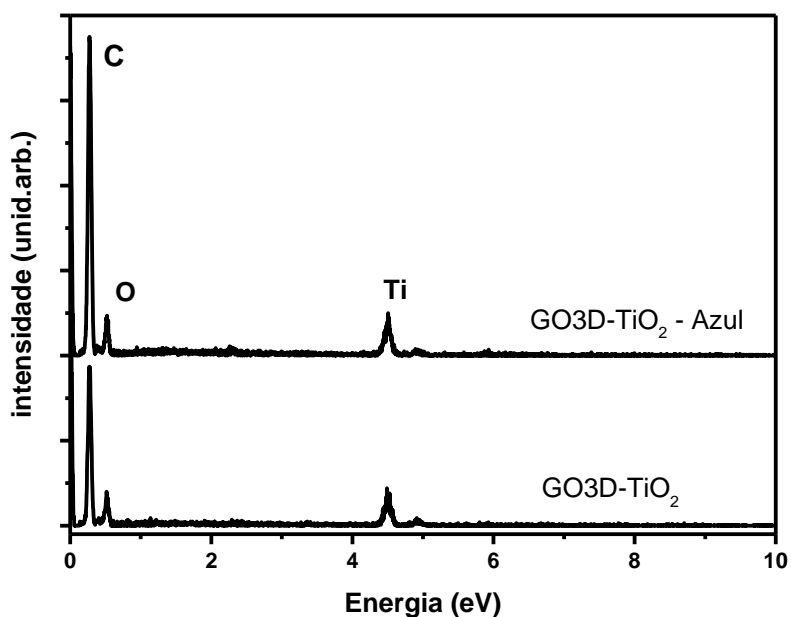
**Figura V-23: Espumas de GO3D- $\text{TiO}_2$  ainda no cadinho do ALD.**

Analisando por SEM as espumas revestidas por ALD, é possível observar que a estrutura de espuma se mantém inalterada, com poros amplos. Mas a heterogeneidade macroscópica também se traduz a nível microscópico onde pontualmente existem algumas zonas onde a deposição foi aparentemente mais intensa formando camadas de  $\text{TiO}_2$  mais espessas (campo superior esquerdo da segunda imagem da Figura V-24).



**Figura V-24:** Imagens de SEM de GO3D- $\text{TiO}_2$ .

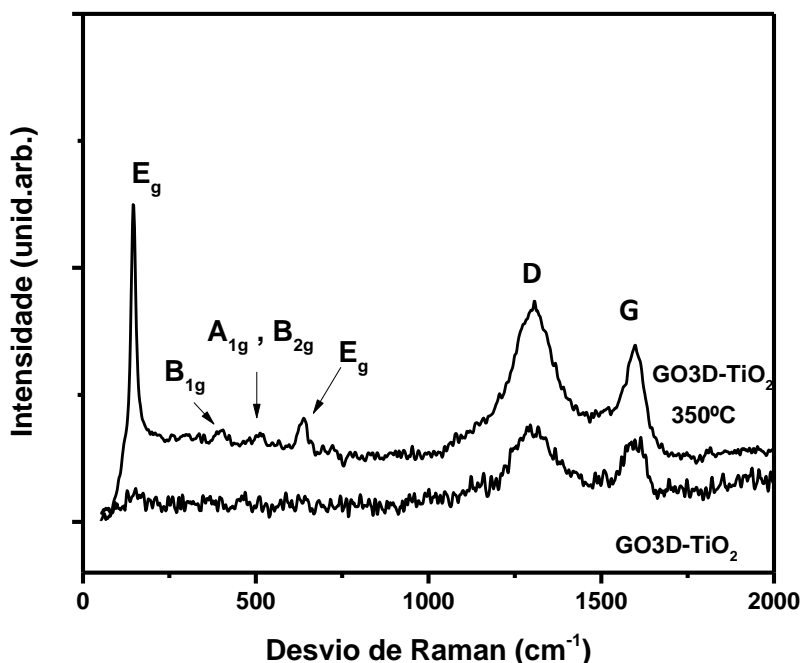
Os espectros de EDS realizados nas zonas, azul e preta, mostram apenas a presença de carbono, oxigênio e titânio como seria de esperar. (Figura V-25).



**Figura V-25:** EDS da espuma de GO3D- $\text{TiO}_2$  na zona Preta e Azul.

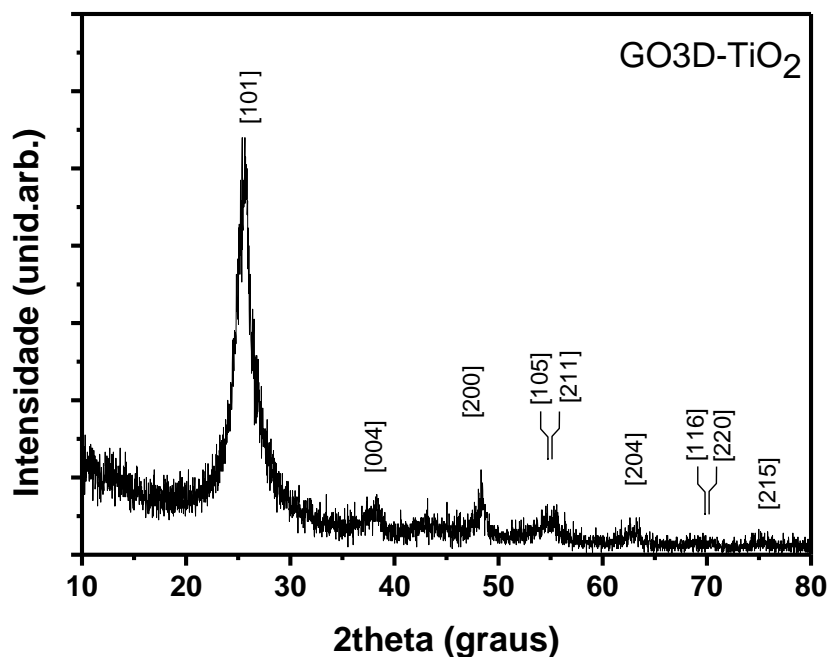
A fase cristalina anátase é confirmada através da análise por Raman na amostra tratada termicamente. Na Figura V-26 é claramente visível o aparecimento de bandas condicentes

com a fase cristalina anatase. A 145 cm<sup>-1</sup> aparece a principal vibração da anatase (E<sub>g</sub>), outros modos vibratórios aparecem por volta de 399 (B<sub>1g</sub>), 513 (A<sub>1g</sub> + B<sub>1g</sub>) e 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>).<sup>51,54</sup>



**Figura V-26: Espectro de Raman da amostra GO3D-TiO<sub>2</sub> antes e depois do tratamento térmico.**

É também visível a presença de bandas associadas ao GO localizadas a 1306 cm<sup>-1</sup> (banda D) e 1599 cm<sup>-1</sup> (banda G).<sup>55-57</sup> A razão das intensidades de ambas as bandas ( $I_D/I_G$ ) funciona como indicador do grau de redução do GO. A razão muda de 1,15 do GO3D-TiO<sub>2</sub>, antes de ser submetido ao tratamento térmico, para 1,25 no GO3D-TiO<sub>2</sub> 350 °C. O aumento da razão pode estar associado à remoção de grupos funcionais e à criação de defeitos na estrutura do GO. A análise por DRX (Figura V-27) confirma igualmente a presença da fase cristalina anatase.

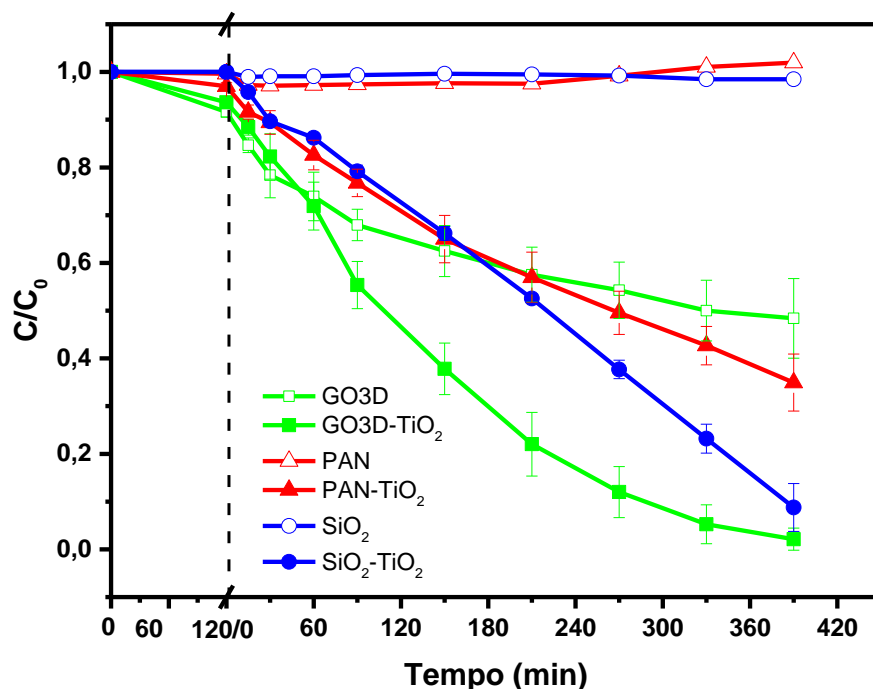


**Figura V-27: Difratoograma de Raios X de GO3D- $\text{TiO}_2$  após tratamento térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 12 h.**

Confirma-se assim a eficiência desta metodologia para depositar  $\text{TiO}_2$  em substratos com morfologias complexas.

### **V.3.4 Fotocatálise das amostras revestidas por ALD**

A capacidade fotocatalítica das amostras revestidas com  $\text{TiO}_2$  por ALD foi testada utilizando o corante alaranjado de metilo. Foram igualmente testadas, para comparação, amostras de controlo sem deposição de  $\text{TiO}_2$ , tendo estas apresentado resultados distintos.



**Figura V-28: Fotocatálise das amostras cobertas com TiO<sub>2</sub> por ALD.**

As amostras de PAN e de SiO<sub>2</sub> sem revestimento não apresentaram qualquer atividade fotocatalítica. Pelo contrário, a amostra de GO3D removeu  $52 \pm 8\%$  do corante em solução. Na realidade estará a adsorver o corante à sua superfície, adsorção esta, que vai diminuindo com o tempo. Esta adsorção é resultado da capacidade de adsorção química através de interações  $\pi$ - $\pi$  do GO.<sup>58</sup> Comparando com o GO3D-TiO<sub>2</sub> vemos que a amostra sem TiO<sub>2</sub> remove (adsorção e/ou degradação) mais corante no início do ensaio (30 minutos de exposição à luz), o que pode ser explicado pela maior capacidade de adsorção de corante do GO3D, uma vez que parte do GO da amostra GO3D-TiO<sub>2</sub> está coberta por TiO<sub>2</sub>. Com o decorrer do ensaio o GO3D-TiO<sub>2</sub> remove praticamente 100% do corante com uma constante de  $0,009 \text{ min}^{-1}$  superior à do GO3D de  $0,002 \text{ min}^{-1}$ . Um resumo das constantes e da percentagem de remoção encontra-se na Tabela V-1.

**Tabela V-1: Constante de primeira ordem (k) e percentagem de remoção do corante (MO).**

Amostra	k (min <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
<b>GO3D</b>	0,002	52 ± 8
<b>GO3D-TiO<sub>2</sub></b>	0,009	98 ± 2
<b>PAN</b>	-	-
<b>PAN-TiO<sub>2</sub></b>	0,003	65 ± 6
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-	-
<b>SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	0,005	91 ± 5

A amostra de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentou melhor eficiência fotocatalítica que o PAN-TiO<sub>2</sub>, no fim do ensaio verificou-se 91% de remoção do corante para o SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e 65 % de remoção para o PAN-TiO<sub>2</sub>. Vários estudos têm demonstrado que a interação entre o TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> permite aumentar a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>.<sup>27,29,59</sup> Por exemplo, Anderson e Bard<sup>29</sup> observaram que a mistura íntima dos óxidos de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> aumenta a capacidade fotocatalítica em relação ao TiO<sub>2</sub> sozinho devido à capacidade do SiO<sub>2</sub> de funcionar como adsorvente, o que não foi confirmado neste ensaio demonstrado pela incapacidade de adsorção das fibras de SiO<sub>2</sub> que apenas removeram 0,02% do corante. Por sua vez, Xu et al<sup>59</sup> atribui o aumento da fotodegradação não só ao aumento da capacidade de adsorção, mas também ao aumento da área superficial. Mais uma vez, nenhum destes fatores serão justificação para a diferença de performance entre as fibras de PAN-TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> porque a membrana de PAN-TiO<sub>2</sub> apresenta diâmetro médio de fibra inferior ao diâmetro médio das fibras da membrana de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 200 ± 59 nm e 312 ± 67 nm respetivamente. A diferença de performance pode esta ligada à resistência mecânica das amostras (não quantificada) uma vez que com a agitação a manta de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tem tendência a quebrar e a dispersar-se pela solução melhorando significativamente o contacto com o corante. Por seu lado, a amostra de PAN-TiO<sub>2</sub> apresentou a pior eficiência fotocatalítica dos materiais



com  $\text{TiO}_2$ , mas foi a única amostra que se manteve intacta durante o ensaio, permitindo até a sua fácil recuperação.

O substrato que apresentou uma atividade fotocatalítica mais interessante foi o 3DGO, apresentando uma remoção de 98% de corante para 390 minutos. Este material alia duas características interessantes, a capacidade de adsorção elevada da espuma de GO ao poder fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ . Ambas contribuem para um desempenho superior.

## V.4 Conclusões

Duas mantas de fibras criadas por eletrofiação,  $\text{SiO}_2$  e PAN, e uma amostra de GO3D foram revestidas com sucesso por  $\text{TiO}_2$ , depositado através da técnica de ALD.

As fibras de PAN e  $\text{SiO}_2$  ficaram cobertas por uma camada de  $\text{TiO}_2$  com espessuras estimadas de 43 nm e de 35,5 nm respectivamente, criando uma camada fotoativa à superfície da fibra. Esta camada é mais ativa nas fibras de  $\text{SiO}_2$  devido à dispersão da manta de  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  na solução como resultado das suas fracas propriedades mecânicas. Por outro lado as fibras de PAN são muito mais resistentes mecanicamente, permitindo recuperar a amostra intacta no fim do ensaio.

As amostras de GO3D com e sem  $\text{TiO}_2$  apresentam uma elevada capacidade para adsorver o corante na fase inicial do ensaio, maior na amostra sem  $\text{TiO}_2$  devido à maior quantidade de superfície do GO disponível para adsorver o corante. Durante o ensaio a amostra GO3D vai saturando a sua capacidade de adsorção, enquanto na amostra GO3D- $\text{TiO}_2$  existe um efeito combinado de adsorção e fotodegradação conseguindo fotodegradar o corante, na sua totalidade, antes do fim do ensaio.

Mostrou-se que a técnica de ALD é uma forma eficaz para revestir estruturas com diferentes geometrias e complexidade com uma camada de  $\text{TiO}_2$ . Interessa assim explorar de futuro algumas variáveis de processamento para otimizar a atividade catalítica das amostras. Em particular, as estruturas de 3DGO apresentam-se promissoras e será

interessante estudar a deposição por ALD a temperaturas superiores, tentando promover a formação de uma mistura de fases, anátase e rutilo, a qual, de acordo com a literatura, poderá favorecer a fotocatalise. O estudo do efeito da espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  na atividade fotocatalítica será também um parâmetro importante a explorar.

## V.5 Referências

1. Leskelä, M. & Ritala, M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* **409**, 138–146 (2002).
2. Bakke, J. R., Pickrahn, K. L., Brennan, T. P. & Bent, S. F. Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition. *Nanoscale* **3**, 3482–3508 (2011).
3. Knisley, T. J., Kalutarage, L. C. & Winter, C. H. Precursors and chemistry for the atomic layer deposition of metallic first row transition metal films. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 3222–3231 (2013).
4. Knez, M., Nielsch, K. & Niinistö, L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition. *Adv. Mater.* **19**, 3425–3438 (2007).
5. George, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **110**, 111–131 (2010).
6. Johnson, R. W., Hultqvist, A. & Bent, S. F. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Mater. Today* **17**, 236–246 (2014).
7. Suntola, T. & Antson, J. Method for producing compound thin films. (1977). at <<http://www.google.com/patents/US4058430>>
8. Pore, V., Hatanpää, T., Ritala, M. & Leskela, M. Atomic layer deposition of metal tellurides and selenides using alkylsilyl compounds of tellurium and selenium. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3478–3480 (2009).
9. Ritala, M. & Niinistö, J. in *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications* (eds. Jones, A. C. & Hitchman, M. L.) 158–206 (Royal Society of Chemistry, 2008). doi:10.1039/9781847558794
10. Kääriäinen, M. L., Kääriäinen, T. O. & Cameron, D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin Solid Films* **517**, 6666–6670 (2009).
11. Buchalska, M., Surówka, M., Hämäläinen, J., Iivonen, T., Leskelä, M. & Macyk, W. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films on Si support prepared by atomic layer deposition. *Catal. Today* **252**, 14–19 (2014).
12. Dey, N. K., Kim, M. J., Kim, K.-D., Seo, H. O., Kim, D., Kim, Y. D., Lim, D. C. & Lee, K. H. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO<sub>2</sub> films on carbon fiber prepared by atomic layer deposition. *J. Mol. Catal. A Chem.* **337**, 33–38 (2011).
13. Kemell, M., Pore, V., Tupala, J., Ritala, M. & Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Photocatalysts via Template Approach. *Chem. Mater.* **19**, 1816–1820 (2007).

14. Gu, W. & Tripp, C. P. Role of water in the atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>. *Langmuir* **21**, 211–216 (2005).
15. Iatsunskiy, I., Jancelewicz, M., Nowaczyk, G., Kempirski, M., Peplińska, B., Jarek, M., Załęski, K., Jurga, S. & Smyntyna, V. Atomic layer deposition TiO<sub>2</sub> coated porous silicon surface: Structural characterization and morphological features. *Thin Solid Films* **589**, 303–308 (2015).
16. Pore, V., Kivelä, T., Ritala, M. & Leskelä, M. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from TiF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O. *Dalt. Trans.* 6467 (2008). doi:10.1039/b809953g
17. Pore, V., Rahtu, A., Leskelä, M., Ritala, M., Sajavaara, T. & Keinonen, J. Atomic Layer Deposition of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Films from Titanium Tetramethoxide and Water. *Chem. Vap. Depos.* **10**, 143–148 (2004).
18. Aarik, J., Karlis, J., Mändar, H., Uustare, T. & Sammelselg, V. Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films. *Appl. Surf. Sci.* **181**, 339–348 (2001).
19. Kim, K.-D., Dey, N. K., Seo, H. O., Kim, Y. D., Lim, D. C. & Lee, M. Photocatalytic decomposition of toluene by nanodiamond-supported TiO<sub>2</sub> prepared using atomic layer deposition. *Appl. Catal. A Gen.* **408**, 148–155 (2011).
20. Lee, J. P., Park, M. H., Chung, T., Kim, Y. & Sung, M. M. Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films from Ti (OiPr)<sub>2</sub>(dmae)<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Bull. Korean Chem. Soc* **25**, 475–479 (2004).
21. Jin, C., Liu, B., Lei, Z. & Sun, J. Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, (2015).
22. Vilhunen, S., Bosund, M., Kääriäinen, M.-L., Cameron, D. & Sillanpää, M. Atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> films in photodegradation of aqueous salicylic acid. *Sep. Purif. Technol.* **66**, 130–134 (2009).
23. Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C. & Fong, H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J. Mater. Sci.* **49**, 463–480 (2014).
24. Im, J. S., Kim, M. Il & Lee, Y.-S. Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation. *Mater. Lett.* **62**, 3652–3655 (2008).
25. Jo, W.-K. & Kang, H.-J. Polyacrylonitrile-TiO<sub>2</sub> Fibers for Control of Gaseous Aromatic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 4475–4483 (2013).
26. Gao, X. & Wachs, I. E. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today* **51**, 233–254 (1999).
27. Ding, Z., Lu, G. Q. & Greenfield, P. F. A Kinetic Study on Photocatalytic Oxidation of Phenol in Water by Silica-Dispersed Titania Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **232**, 1–9 (2000).
28. Houmard, M., Riassetto, D., Roussel, F., Bourgeois, A., Berthomé, G., Joud, J. C. &

- Langlet, M. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1405–1414 (2007).
29. Anderson, C. & Bard, A. J. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *J. Phys. Chem.* **99**, 9882–9885 (1995).
  30. Henriques, B., Gonçalves, G., Emami, N., Pereira, E., Vila, M. & Marques, P. A. A. P. Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water. *J. Hazard. Mater.* **301**, 453–461 (2015).
  31. Gonçalves, G. A. B., Pires, S. M. G., Simões, M. M. Q., Neves, M. G. P. M. S. & Marques, P. A. A. P. Three-dimensional graphene oxide: a promising green and sustainable catalyst for oxidation reactions at room temperature. *Chem. Commun.* **50**, 7673 (2014).
  32. Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z. & Zhang, J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1564 (2014).
  33. Mi, X., Huang, G., Xie, W., Wang, W., Liu, Y. & Gao, J. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu<sup>2+</sup> ions. *Carbon N. Y.* **50**, 4856–4864 (2012).
  34. Cheng, C. & Li, D. Solvated graphenes: An emerging class of functional soft materials. *Adv. Mater.* **25**, 13–30 (2013).
  35. Xu, Y., Sheng, K., Li, C. & Shi, G. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano* **4**, 4324–4330 (2010).
  36. Worsley, M. a, Kucheyev, S. O., Mason, H. E., Merrill, M. D., Mayer, B. P., Lewicki, J., Valdez, C. a, Suss, M. E., Stadermann, M., Pauzauskie, P. J., Satcher, J. H., Biener, J. & Baumann, T. F. Mechanically robust 3D graphene macroassembly with high surface area. *Chem. Commun. (Camb)*. **48**, 8428–30 (2012).
  37. Jiang, L. & Fan, Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale* **6**, 1922–45 (2014).
  38. Ji, C.-C., Xu, M.-W., Bao, S.-J., Cai, C.-J., Lu, Z.-J., Chai, H., Yang, F. & Wei, H. Self-assembly of three-dimensional interconnected graphene-based aerogels and its application in supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* **407**, 416–24 (2013).
  39. Bi, H., Yin, K., Xie, X., Zhou, Y., Wan, N., Xu, F., Banhart, F., Sun, L. & Ruoff, R. S. Low Temperature Casting of Graphene with High Compressive Strength. *Adv. Mater.* **24**, 5124–5129 (2012).
  40. Brinker, C. ., Keefer, K. ., Schaefer, D. . & Ashley, C. . Sol-gel transition in simple silicates. *J. Non. Cryst. Solids* **48**, 47–64 (1982).
  41. Papkov, D., Goponenko, A., Compton, O. C., An, Z., Moravsky, A., Li, X., Nguyen, S. T. & Dzenis, Y. A. Improved Graphitic Structure of Continuous Carbon Nanofibers via Graphene Oxide Templating. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5763–5770 (2013).
  42. Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. & Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1421–1432 (2007).

43. Dalton, S., Heatley, F. & Budd, P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. *Polymer* **40**, 5531–5543 (1999).
44. Farsani, R. E., Raissi, S., Shokuhfar, A. & Sedghi, A. FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **3**, 430–433 (2009).
45. Lee, S., Kim, J., Ku, B., Kim, J. & Joh, H. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **02**, 275–282 (2012).
46. Zheng, M., Gu, M., Jin, Y. & Jin, G. Preparation, structure and properties of TiO<sub>2</sub>–PVP hybrid films. *Mater. Sci. Eng. B* **77**, 55–59 (2000).
47. Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J. & Hur, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* **170**, 226–232 (2011).
48. Nethravathi, C. & Rajamathi, M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **46**, 1994–1998 (2008).
49. Gong, Z., Tang, D. & Guo, Y. The fabrication and self-flocculation effect of hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles grafted with poly(N-isopropylacrylamide) at ambient temperature via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J. Mater. Chem.* **22**, 16872 (2012).
50. Ivanda, M., Musić, S., Popović, S. & Gotić, M. XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol–gel method based on an esterification reaction. *J. Mol. Struct.* **480–481**, 645–649 (1999).
51. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–959 (2007).
52. Scheibe, H.-J., Drescher, D. & Alers, P. Raman characterization of amorphous carbon films. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **353**, 695–697 (1995).
53. Brusatin, G., Guglielmi, M., Innocenzi, P., Martucci, A., Battaglin, G., Pelli, S. & Righini, G. Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides. *J. Non. Cryst. Solids* **220**, 202–209 (1997).
54. Hanaor, D. a H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
55. Stankovich, S., Dikin, D. a., Piner, R. D., Kohlhaas, K. a., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
56. Lambert, T. N., Chavez, C. A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T. J., Wheeler, D. R. & Huber, D. L. Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19812–19823 (2009).
57. Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. a. & Jorio, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation

- length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
58. Huang, C., Li, C. & Shi, G. Graphene based catalysts. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8848 (2012).
59. Xu, Y., Zheng, W. & Liu, W. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub>: dispersing effect of SiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **122**, 57–60 (1999).





## VI Considerações Finais

---

Neste capítulo discutem-se as principais conclusões obtidas nesta tese, comparando os diversos resultados e apresentando algumas sugestões de melhoria e de trabalhos futuros.



## Considerações finais

O conceito inicial para o desenvolvimento deste projeto de tese passava pelo incremento da atividade catalítica do  $\text{TiO}_2$  através de três áreas distintas de intervenção: a criação de materiais compósitos de  $\text{TiO}_2$  com nanoestruturas de carbono (NCs), a dopagem com lantanídeos e o aumento da área superficial através do uso da eletrofiação.

Assim, numa primeira fase (Capítulo II) desenvolveram-se partículas de  $\text{TiO}_2$ , partículas de  $\text{TiO}_2$  com óxido de grafeno (GO) e nanotubos de carbono (CNTs),  $\text{TiO}_2$  com európio e  $\text{TiO}_2$  com GO e európio. As partículas compósitas de  $\text{TiO}_2$  com CNTs foram descartadas devido não só à maior dificuldade em dispersar os nanotubos e obter materiais de  $\text{TiO}_2$ -CNT homogêneos, mas também a crescentes preocupações com o impacto dos CNTs na saúde humana e no meio ambiente. Assim, focou-se o desenvolvimento no GO tendo sido possível criar matérias compósitas de  $\text{TiO}_2$ -GO com e sem európio. Para o  $\text{TiO}_2$  com európio verificou-se que a intensidade da fotoluminescência é proporcional à pressão. Este tipo de materiais pode ser utilizado como sensor de pressão, e o fato de o  $\text{TiO}_2$  ser um material inócuo pode permitir criar um sensor para utilizar em embalagens alimentares em vácuo. Um dos pontos neste trabalho que merece mais desenvolvimento é o estudo destes materiais com diferentes quantidades de európio.

De seguida, no capítulo III, abordou-se a criação de mantas compostas por fibras de  $\text{TiO}_2$  através da técnica de eletrofiação. Também se testou a criação de fibras de  $\text{TiO}_2$  com NCs (GO e CNT) e a adição de lantanídeos às fibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2$ -NCs, optando-se também por abandonar a investigação das mantas com CNTs pelas mesmas razões apontadas às partículas. Observou-se que o aumento da percentagem de GO nas fibras se traduziu num aumento da atividade fotocatalítica e que esse aumento está relacionado com o aumento da absorção de luz visível, com o aumento da quantidade de GO nas fibras de  $\text{TiO}_2$  e com a capacidade do GO de atuar com coletor de eletrões dificultando a recombinação do par eletrão-lacuna. Infelizmente a criação de fibras de  $\text{TiO}_2$  com lantanídeos não permitiu melhorar a performance fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , tal como está amplamente descrito na

literatura. Com estes resultados em vista, sugiro alguns pontos para futuros desenvolvimentos:

1. Implementar um sistema de vibração na tubagem que leva a solução para o electrospinning de modo a manter as soluções usadas permanentemente em agitação.
2. Fazer fibras com nano-GO de modo a que este fique, devido às suas dimensões laterais menores, bem disperso no interior da fibra.
3. Analisar as fibras dopadas com lantanídeos para tentar perceber porque não fotodegradaram o corante, por exemplo, analisar angulo de contacto e informação da superfície com XPS.

O capítulo IV abordou uma das maiores lacunas das fibras de  $\text{TiO}_2$  (obtidas por eletrofiação no capítulo anterior) que é a sua natureza quebradiça dificultando ou mesmo impossibilitando a sua utilização em aplicações onde possa existir alguma solicitação mecânica. Foi possível eletrofiar membranas de P(VDF-TrFE) com diferentes quantidades de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ -GO 1% e observou-se que o aumento não só do  $\text{TiO}_2$  mas também do  $\text{TiO}_2$ -GO aumenta a atividade fotocatalítica do material. Aqui foi possível observar a influência do GO no aumento da atividade fotocatalítica, especialmente o aumento quando é usado radiação visível. Este trabalho ainda deixou algumas áreas que penso serem interessantes desenvolver, nomeadamente:

1. O estudo do comportamento das mantas eletrofiadas variando a percentagem de GO no nanocompósito  $\text{TiO}_2$ -GO,
2. A realização de testes mecânicos à resistência das mantas eletrofiadas de P(VDF-TrFE)- $\text{TiO}_2$ -GO,
3. A avaliação da reutilização das mantas eletrofiadas de P(VDF-TrFE)- $\text{TiO}_2$ -GO.

Principalmente este último ponto, uma vez que um dos objetivos era permitir a fácil reutilização destes materiais.

Por último, procurou-se utilizar a técnica de ALD para revestir diferentes substratos com  $\text{TiO}_2$ . Com este trabalho pretendia-se não só melhorar propriedades mecânicas dos materiais, mas também obter interação entre o substrato e o revestimento de modo a

obter um aumento da atividade fotocatalítica. Três substratos diferentes foram selecionados para serem revestidos: fibras de poliacrilonitrilo (PAN) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) obtidas por eletrofiliação e estruturas tridimensionais de GO obtidas por auto-montagem durante tratamento hidrotermal (GO3D). Conseguiu-se depositar com sucesso o revestimento de  $\text{TiO}_2$  em todos os suportes, mas necessitou-se de uma etapa de tratamento térmico para obter algum grau de cristalização no revestimento. O GO3D apresentou a melhor atividade fotocatalítica destes materiais, provavelmente devido à enorme capacidade de adsorção (observada no GO3D sem  $\text{TiO}_2$ ) do GO, de seguida as fibras de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , onde a interação entre o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$  beneficiou a atividade fotocatalítica, e por fim as fibras de PAN- $\text{TiO}_2$  que apresentaram a menor atividade fotocatalítica. Existem certos aspetos deste trabalho que gostaria de ver melhorados:

1. Revestimentos com diferentes espessuras de  $\text{TiO}_2$  através de diferentes tempos de deposição do ALD, e análise da sua atividade fotocatalítica.
2. Diferentes temperaturas de deposição ou tratamento térmico de modo a obter a otimizar a resistência mecânica das amostras e a fase depositada.
3. Analisar as propriedades óticas do  $\text{TiO}_2$  à superfície do GO, compreender a origem da cor azulada nestas amostras.

Para os diversos materiais estudados neste trabalho, poderia ser útil estudar a fotodegradação com poluentes modelos, incluindo a degradação de poluentes gasosos. De facto, tentou-se desenvolver um sistema de fotodegradação gasosa mas não foi possível concluí-lo antes do fim deste trabalho (ver anexo 1).

Comparando a atividade fotocatalítica de todos os materiais testados (Tabela VI-1), com exceção dos materiais testados no capítulo IV, observa-se que a adição de GO aumentou a atividade fotocatalítica tanto nas partículas como nas fibras de  $\text{TiO}_2$ , mas as partículas apresentaram uma atividade fotocatalítica significativamente superior, muito devido à maior dispersibilidade das partículas em solução. As estruturas 3D de GO apresentaram a segunda maior atividade fotocatalítica devido à capacidade de absorção do GO.

**Tabela VI-1: Resumo das constantes e percentagem de remoção do corante desenvolvido durante este trabalho.**

Método	Amostra	k (min <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
<b>Partículas TiO<sub>2</sub> pelo método hidrotermal</b>	TiO <sub>2</sub>	0,007	78
	TiO <sub>2</sub> :Eu	0,01	89
	TiO <sub>2</sub> -GO	0,01	91
	TiO <sub>2</sub> :Eu-GO	0.019	99
<b>Fibras TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-GO por eletrofição</b>	TiO <sub>2</sub>	0,001	34
	TiO <sub>2</sub> -GO 1%	0,003	68
	TiO <sub>2</sub> -GO 3%	0,005	88
	TiO <sub>2</sub> -GO 5%	0,007	99
	TiO <sub>2</sub> -GO 10%	0,008	100
<b>Revestimentos por ALD</b>	GO3D	0,002	52 ± 8
	GO3D-TiO <sub>2</sub>	0.009	98 ± 2
	PAN-TiO <sub>2</sub>	0.003	65 ± 6
	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.005	91 ± 5

## A. Célula de degradação de gases

---

# Índice

**A. CÉLULA DE DEGRADAÇÃO DE GASES..... 241**

A.1 CONCEÇÃO DA CÉLULA ..... 243

A.2 CÉLULA DA AMOSTRA ..... 243

A.3 SUPORTE ..... 246

A.4 MONTAGEM FINAL ..... 247



## A.1 Conceção da célula

A Figura A-1 apresenta o esquema idealizado para a conceção da célula de Gás.

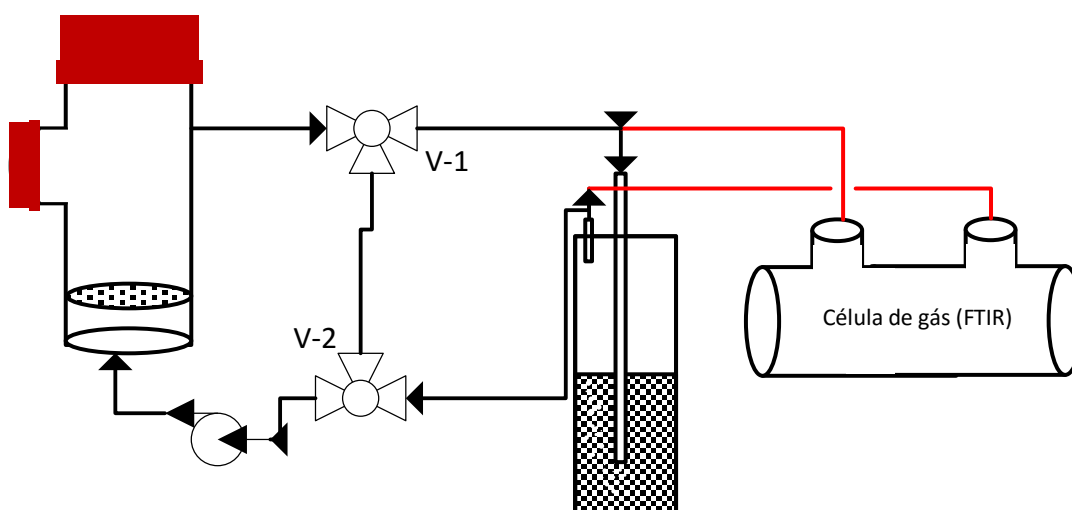
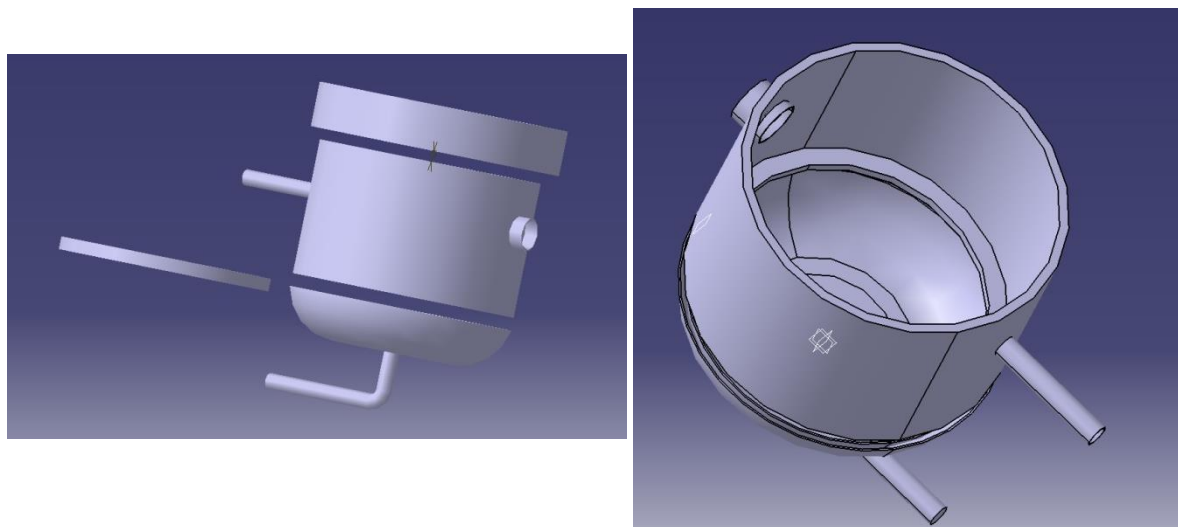


Figura A-1. Esquema do sistema para degradação de gases.

## A.2 Célula da amostra

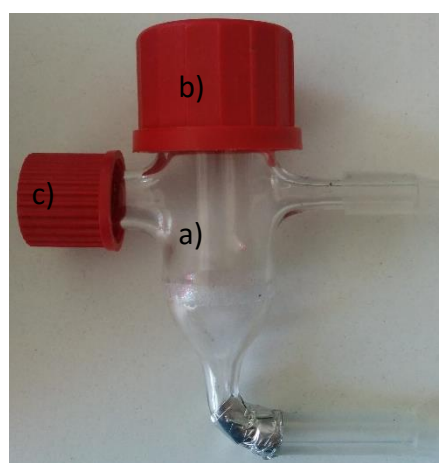
A célula onde a atividade fotocatalítica vai decorrer, foi primeiramente idealizada e construída em *software* (CAD). As principais premissas, para a elaboração da célula foram:

- Uma entrada localizada no fundo,
- Um suporte para o catalisador que separa a entrada da saída,
- Uma saída,
- Uma janela para a remoção de alíquotas de gás,
- Uma parte superior facilmente removível para facilitar a colocação/remoção da amostra.



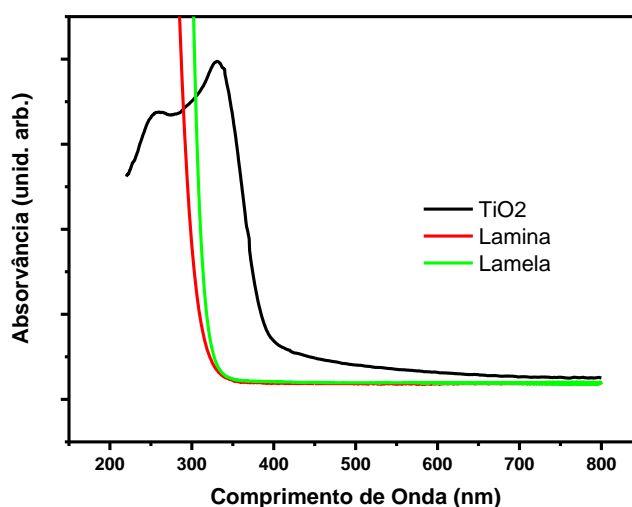
**Figura A-2: Representação da célula fotocatalítica**

Para construção da célula foram requeridos os serviços da oficina de vidro do departamento de química. O corpo da célula foi construído a partir de tudo GL25 roscado (Figura A-3a), uma tampa com uma abertura (Figura A-3b) e uma porta para aquisição de amostras (Figura A-3c).



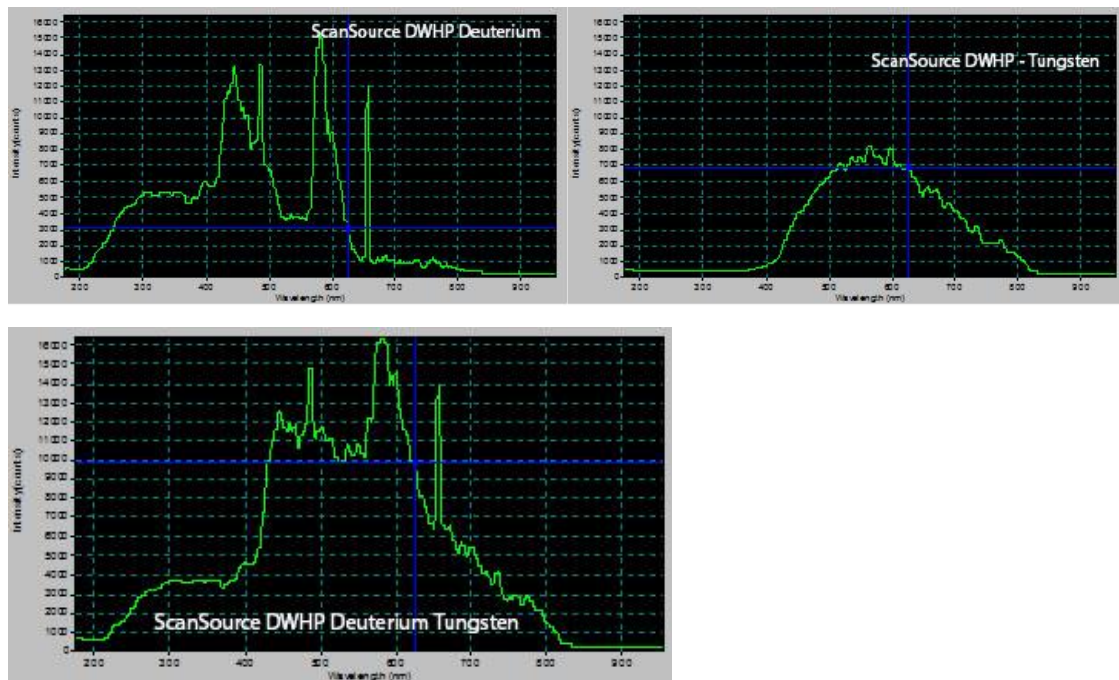
**Figura A-3: Célula fotocatalítica construída**

O material para tapar a abertura necessita de ser transparente à radiação usada para excitar os materiais. Uma vez que janelas de quartzo não se encontravam disponíveis, duas janelas de vidro foram construídas a partir de laminas e lamelas usadas em microscópios óticos. A sua transparência foi avaliada por UV-Vis (Figura A-4). Ambas permitem a passagem de radiação acima dos 290 nm deixando passar radiação abaixo do pico de absorção máxima do  $\text{TiO}_2$  (Figura A-4).



**Figura A-4. Espectro de UV-Vis**

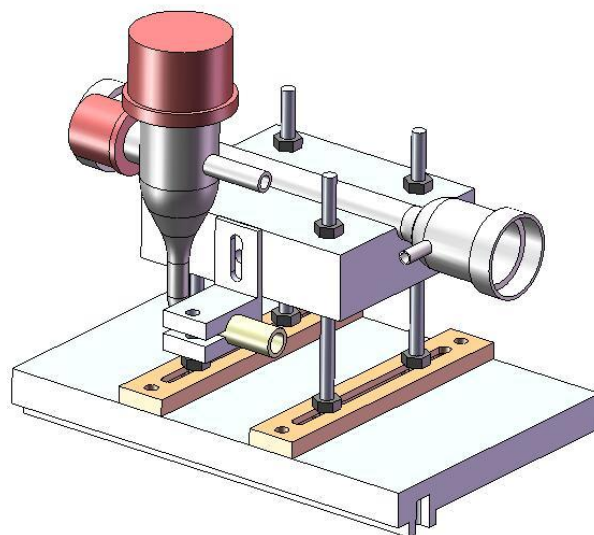
Como fonte de luz escolheu-se uma fonte de luz de deutério tungsténio de alta potência, com lâmpadas de deutério de 30W e tungsténio de 20W com funcionamento simultâneo ou independente, uma lente colimadora de 12,7mm com filtros Shutter para medição no escuro sem necessidade de desligar a fonte. O espectro de emissão da fonte é apresentado na Figura A-5.



**Figura A-5: Espectro de emissão da fonte de luz usada**

### A.3 Suporte

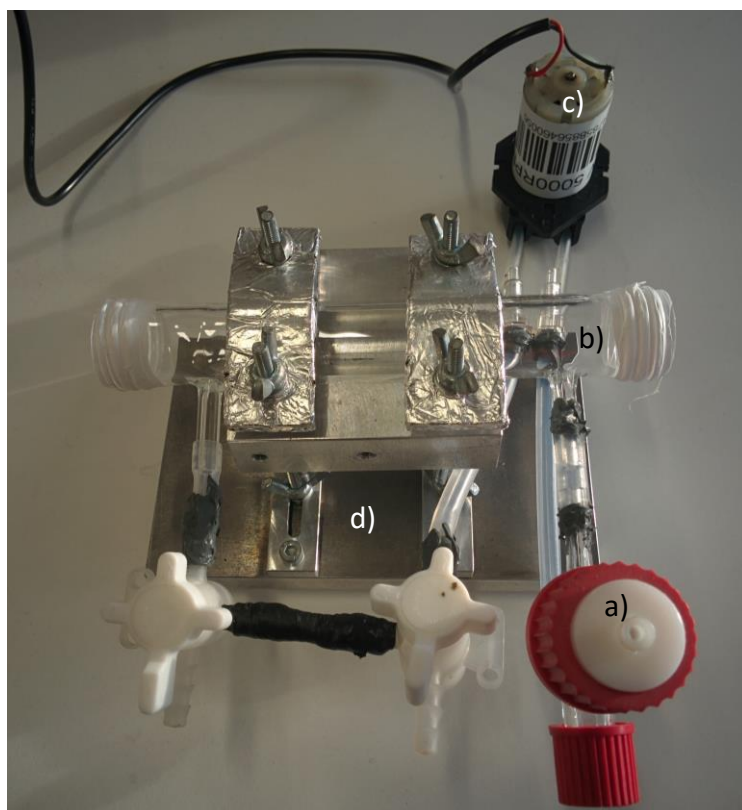
Para a medição foi elaborado um suporte que permitisse não só segurar a célula de fotodegradação, mas também segura e alinhar a célula de análise do gás por FTIR, ver Figura A-6.



**Figura A-6. Representação do suporte para o equipamento de FTIR**

## A.4 Montagem final

Uma foto da montagem final é apresentada na Figura A-7, onde podemos encontrar: a) célula de degradação, b) célula de gases do FTIR, c) bomba peristáltica, d) suporte.



**Figura A-7: Montagem final da célula de gás**